



Manipulation et fonctionnalisation de nanotube : Application aux nanotubes de nitrure de bore.

Aude Maguer

► To cite this version:

Aude Maguer. Manipulation et fonctionnalisation de nanotube : Application aux nanotubes de nitrure de bore.. Chimie. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT : . tel-00361221

HAL Id: tel-00361221

<https://theses.hal.science/tel-00361221>

Submitted on 19 Feb 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Manipulation et fonctionnalisation de nanotubes. Application aux nanotubes de nitrure de bore.

Aude Maguer

6 novembre 2007

Résumé

Ce travail de thèse se divise en deux grandes parties concernant les nanotubes de nitrure de bore d'une part et de carbone d'autre part.

La première partie concerne la synthèse, la purification et la fonctionnalisation chimique des nanotubes de nitrure de bore. Les nanotubes de nitrure de bore sont des analogues structuraux des nanotubes de carbone formés de l'enroulement d'un ou plusieurs feuillets de nitrure de bore hexagonal. Des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets sont synthétisés à l'ONERA par ablation LASER continue d'une cible de nitrure de bore hexagonal (hBN).

Les échantillons issus de la synthèse contiennent des nanotubes monofeuillets et des coques de nitrure de bore, mais sont aussi contaminés par des fragments de hBN et de l'acide borique. Des améliorations de la synthèse ont permis d'abord de limiter ces sous-produits. Un procédé de purification des échantillons a ensuite été développé pour disposer d'échantillons enrichis en nanotubes. Ce procédé est constitué uniquement d'étapes douces de centrifugation et de filtration n'affectant pas la structure des tubes.

Les échantillons de nanotubes purifiés ont ensuite été utilisés pour étudier leur fonctionnalisation chimique. Plusieurs voies de fonctionnalisation ont été envisagées au cours de ce travail. Deux voies efficaces de fonctionnalisation non covalente des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets purifiés ont été développées. Ces deux voies impliquent des molécules chimiques possédant une affinité marquée pour le réseau de nitrure de bore. Ainsi, l'utilisation de quinuclidines et de borazines greffées par des chaînes alkyles a permis la solubilisation de nanotubes de nitrure de bore monofeuillets en milieu organique.

Les méthodes de purification et de fonctionnalisation chimique développées sur les nanotubes monofeuillets ont été appliquées avec succès à différents types de nanotubes.

La sensibilité des atomes de ^{10}B aux neutrons thermiques a enfin servi de point de départ à l'étude de l'effet de l'irradiation neutrons sur le hBN et des possibilités de fonctionnalisation covalente du réseau de nitrure de bore qui en découlent.

La seconde partie de ce travail de thèse concerne la séparation des nanotubes de carbone en fonction de leurs propriétés morphologiques ou électroniques. L'irradiation micro-ondes d'échantillons de nanotubes de carbone a d'abord permis d'une part l'abaissement de la puissance nécessaire à l'allumage de plasmas de gaz rare à pression atmosphérique en présence de nanotubes et d'autre part l'enrichissement des échantillons de nanotubes de carbone après traitement en nanotubes de grand diamètre. Une seconde stratégie a enfin été envisagée pour solubiliser sélectivement des nanotubes de propriétés électroniques données (métalliques ou semi-conducteurs). Cette voie implique une interaction sélective entre un type de tubes et des micelles de fullérènes fonctionnalisés et a donné lieu au développement de molécules amphiphiles comportant des fullérènes.

Abstract

The first (and most important) part of this work deals with purification and chemical functionalization of boron nitride nanotubes.

Boron nitride nanotubes are new tubular materials which are structurally related to carbon nanotubes and are made of one or several rolled-up hexagonal boron nitride sheets. Nanoelectronics, material science and medicine are among the potential application fields of these tubular structures.

Single-walled boron nitride nanotubes (SWBNNTs) are being produced by continuous LASER ablation at the ONERA. The crude samples contain SWBNNTs and boron nitride cages but are also contaminated by boric acid and hexagonal boron nitride fragments. A purification method of these samples has been developed in order to get on one hand nanotube-enriched samples and on the other hand boron nitride cages. The process includes multiple cycles of sonication, centrifugation and filtration and has been shown to be efficient for different types of boron nitride nanotubes samples.

Thanks to the presence of boron and nitrogen atoms that promise better reactivity than carbon, boron nitride nanotubes are expected to be good candidates for chemical functionalization. In addition, most of the foreseen applications require their dispersibility and compatibility with different solvents. Exohedral chemical functionalization of boron nitride nanostructures allows, as for carbon nanotubes, their suspension and solubilization in either aqueous or organic conditions. New methods of functionalization have been developed and applied to boron nitride cages, multi-walled and single-walled boron nitride nanotubes samples. Two different methods involve either strong interactions with the boron electron vacancy or stacking of a borazinic cycle on the boron nitride network. The efficiency of functionalization is demonstrated by macroscopic solubilization of the samples in aqueous and organic solvents and transmission electron microscopy studies. The reversibility of this functionalization can be proven by dialysis against the corresponding solvent.

The second part of this work deals with separating carbon nanotubes by electronic or morphology properties. Two different methods of separation of carbon nanotubes are being envisaged. The first one involves microwave irradiation of carbon nanotubes samples and leads to size separation of the nanotubes. The second one involves specific interactions of fullerene micelles with one type of tubes. Synthesis difficulties did not allow us to interact functionalized fullerenes with carbon nanotubes to try to induce a selectivity.

Remerciements

Voici venu le moment redoutable des remerciements. Je vais tenter de n'oublier personne mais le nombre de personnes ayant contribué à faire de ce projet ce qu'il est est tel qu'une omission involontaire me semble tout à fait envisageable...

Le travail présenté ici est le résultat d'une collaboration scientifique entre le Service de Chimie Bioorganique et de Marquage (SCBM) du CEA à Saclay et le Laboratoire d'Etude des Microstructures (LEM) de l'ONERA à Châtillon. Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement les directeurs de ces deux laboratoires : Charles Mioskowski et Bernard Rousseau au SCBM, et Denis Gratias et François Ducastelle au LEM pour m'avoir accueillie au sein de leurs équipes. J'ai eu l'honneur d'être dirigée pendant trois ans par Charles Mioskowski puis Annick Loiseau et encadrée par Eric Doris ; ils ont su, chacun à leur façon, m'épauler et me guider. Je tiens à remercier particulièrement Annick pour son soutien et sa patience dans les moments de doute et pendant la rédaction de ce manuscrit. J'exprime toute ma gratitude à Philippe Miele et Alain Pénicaud pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant d'en être les rapporteurs. Je remercie également les autres membres de mon jury, David Cornu, Edward McRae et David Bonnaffé qui ont accepté de s'intéresser à mon travail même s'il ne correspondait pas exactement à leurs domaines de prédilection....

Au niveau scientifique, ma première attention va à Raúl Arenal, dont le remarquable travail de thèse m'a guidée tout au long de ces trois ans. Je tiens également à remercier tous les gens qui, au travers de collaborations, m'ont permis d'avancer dans mon projet, Jean-Lou Cochon et Lionel Bresson pour la synthèse, Christel Gervais, Agnès Hagège, Julien Glory, Sylvie Châtain, Pascale Jégou, Elisabeth Zekri, Estelle Léonce, David Buisson, Hervé Desvaux, Christophe Goze-Bac, Jean-Marc Verbavatz, Georges Désarmot, Eric Leroy, Laurent Alvarez et Jean-Louis Sauvajol pour les caractérisations, Bertrand Bazin et Samuel Saada pour les micro-ondes.

Ces trois ans n'auraient pas pu être ce qu'ils ont été sans les équipes du LEM et du SCBM auxquelles j'ai été intégrée. Leurs membres sont trop nombreux pour que je puisse les citer tous, mais je tiens quand même à remercier, au LEM, François pour m'avoir appris à domestiquer les microscopes, Yann pour les réparations inopinées du CM20, Jean-Sébastien et Bernard pour leur abilité à résoudre les problèmes techniques, Périne, Shaïma, Michèle, Marie-Faith, Romain et Mathieu pour les discussions existentielles sur la physique du nitrure de bore et la philosophie de la vie, et enfin Mathieu pour avoir introduit les mots fléchés dans la vie du labo...

Au SCBM, de même, certaines personnes font l'objet de ma reconnaissance particulière, Chantal, Florence et Christelle pour avoir toujours une bonne solution en cas de souci pratique, Delphine, Virginie, Sandra, Goulven et Xavier pour avoir accepté avec entrain une collaboration tritium-C14 autour d'un café, et enfin toute l'équipe du tritium, Emerson pour avoir fait paraître évolué mon sens de l'humour, Nicolas et Julien pour les ambiances

récréatives au labo, Fabien, Guillaume, JC, Alexander, Cécilia, Nathalie, Aurélie, Emilie, Sophie, Marie-Laure, Melinda et tous ceux que j'ai oublié de citer pour l'ambiance tritium...
Spéciale dédicace aux gens qui se sont occupés de moi quand le besoin s'en est fait sentir, Virginie, Christelle, Nicolas, Nathalie, Mathieu et qui m'ont permis de reprendre pied dans la vie réelle.

Enfin, rien n'aurait été pareil sans Nicolas, apparu dans ma vie comme par magie au moment où j'avais besoin de lui, qui a supporté toutes mes sautes d'humeur, surtout ces six derniers mois, n'a jamais cessé de m'encourager et de croire en moi, et s'est retenu de ranger le désordre sur mon bureau....

Table des matières

Introduction	13
1 Bibliographie	17
1.1 Les nanotubes	17
1.1.1 Définition d'un nanotube	17
1.1.2 Description des nanotubes	18
1.2 Les nanotubes de nitrure de bore	18
1.2.1 Le nitrure de bore	19
1.2.2 Synthèse des nanotubes de nitrure de bore	20
1.2.3 Autres nanostructures de nitrure de bore	24
1.2.4 Propriétés physiques des nanotubes de nitrure de bore	25
1.3 Purification de nanotubes	28
1.3.1 Purification des échantillons de nanotubes de carbone	28
1.3.2 Purification des échantillons de nanotubes de nitrure de bore	29
1.4 Fonctionnalisation de nanotubes	31
1.4.1 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone	31
1.4.2 Fonctionnalisation des nanotubes de nitrure de bore	36
1.5 Conclusion	39
2 Caractérisation des échantillons	41
2.1 Microscopie électronique en transmission	41
2.1.1 Microscopie électronique en transmission : généralités et instruments	41
2.1.2 Le mode image et son application aux nanotubes	43
2.1.3 La diffraction électronique et les expériences de champ sombre . . .	44
2.1.4 La microscopie électronique analytique : EDS et spectroscopie de pertes d'énergie électroniques	44
2.2 Résonance magnétique nucléaire	46
2.3 Spectroscopie Raman	47
2.3.1 Fondements de la diffusion Raman : approche élastique	47
2.3.2 La spectroscopie Raman et nos échantillons	48
2.4 Spectroscopies d'absorption et de luminescence	51
2.5 Analyse thermogravimétrique	54
2.6 Conclusion	55
3 Synthèse des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets et développement d'un procédé de purification des échantillons	57
3.1 Synthèse des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets	57

3.1.1	Dispositif expérimental	57
3.1.2	Description des échantillons obtenus	60
3.1.3	Amélioration de la qualité des échantillons de synthèse	61
3.2	Description des échantillons de nanotubes de nitrure de bore multifeuillets utilisés	63
3.2.1	Echantillons de Ying Chen (Australian National University, Australie)	63
3.2.2	Echantillons de Dmitri Golberg (University of Tsukuba, Japon) . . .	64
3.3	Développement d'un procédé de purification des échantillons bruts de synthèse	65
3.3.1	Essais préliminaires	65
3.3.2	Optimisation des paramètres de centrifugation	68
3.3.3	Lavage de l'acide borique	69
3.3.4	Application aux « nouveaux » échantillons	71
3.3.5	Etude du « gainage » des tubes en cours de purification	72
3.3.6	Application aux nanotubes multifeuillets de type Chen	73
3.3.7	Conclusion sur la purification des échantillons	74
4	Fonctionnalisation chimique des nanotubes de nitrure de bore et effet de l'irradiation neutrons sur les composés de nitrure de bore	75
4.1	Fonctionnalisation chimique des nanostructures de nitrure de bore	75
4.1.1	Fonctionnalisation par enroulement d'un polymère	75
4.1.2	Fonctionnalisation avec un polyéthylèneglycol bis aminé	78
4.1.3	Fonctionnalisation par utilisation d'un naphthalène substitué	79
4.1.4	Fonctionnalisation par les quinuclidines	80
4.1.5	Fonctionnalisation par les borazines	91
4.1.6	Conclusion concernant la fonctionnalisation des nanotubes de nitrure de bore	96
4.2	Effet de l'irradiation neutrons sur le hBN et les nanotubes de nitrure de bore monofeuillets	97
4.2.1	Caractérisation du hBN irradié	98
4.2.2	Fonctionnalisation du hBN et des nanotubes de nitrure de bore par irradiation neutrons	105
4.3	Conclusion	106
4.4	Partie expérimentale	107
5	Séparation des nanotubes de carbone selon leurs propriétés	133
5.1	Etude bibliographique de la séparation des nanotubes de carbone selon leurs propriétés	133
5.1.1	Séparation des tubes en fonction de leurs propriétés électroniques . .	133
5.1.2	Séparation des tubes en fonction de leur chiralité	135
5.1.3	Séparation des tubes en fonction de leurs dimensions	136
5.2	Etude de l'irradiation micro-ondes de nanotubes de carbone sous atmosphère de gaz rare.	138
5.2.1	Montage expérimental	138
5.2.2	Etude de l'initiation du plasma et avantage des nanotubes de carbone	139
5.2.3	Interprétation de ce phénomène : l'émission de champ	141
5.2.4	Effet de l'irradiation sur les nanotubes de carbone	142
5.2.5	Conclusion	146
5.3	Utilisation de fullérènes pour l'interaction avec les nanotubes de carbone . .	148

5.3.1	Fixation d'un bras conjugant sur le fullérène	150
5.3.2	Conception de molécules amphiphiles comportant des fullérènes . . .	153
5.3.3	Conclusion	155
5.4	Conclusion concernant la séparation de nanotubes de carbone en fonction de leurs propriétés	155
5.5	Partie expérimentale	156
Conclusion		173
A Liste des abréviations		177
B Etude des spectres d'absorption du hBN en suspension		179

Introduction

La première évocation de l'intérêt pour les nanotechnologies remonte au célèbre discours que Feynmann a tenu en 1959, intitulé « Il y a beaucoup d'espace en bas » et au cours duquel il assura que « les lois physiques autorisent *a priori* la manipulation et le positionnement contrôlé des atomes et des molécules, individuellement, un par un ». Il fallut ensuite attendre plus de 25 ans avant que les recherches appliquées en nanotechnologie ne commencent vraiment, puisque ce n'est qu'en 1985 que Smalley découvrit une nouvelle forme de carbone, les fullérènes. Cette découverte fondamentale lui a valu, ainsi qu'à Kroto et Curl, le prix Nobel de chimie en 1996. La découverte des nanotubes de carbone, en 1991 par Iijima [1], a constitué une nouvelle étape fondamentale pour l'essor des nanotechnologies. Depuis, de nombreuses équipes se sont intéressées à la problématique de la synthèse de nanoobjets, et à leurs applications potentielles.

Les nanotubes de carbone sont formés de l'enroulement d'un ou plusieurs feuillets d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone, le graphite. Depuis leur découverte en 1991, de nombreuses méthodes de synthèse ont été développées, permettant d'accéder à des nanotubes de propriétés diverses. L'intérêt grandissant qui est porté aux nanotubes de carbone est lié à la multiplicité de leurs propriétés et des applications qu'ils permettent d'envisager. En effet, les domaines d'application dans lesquels les nanotubes sont impliqués vont du renforcement mécanique aux utilisations en biologie, en passant par le développement de systèmes optiques et électroniques. Les propriétés physiques spécifiques des nanotubes qui les différencient des matériaux non tubulaires sont d'autant plus marquées que les nanotubes sont de petit diamètre ; en effet, la réduction de dimensionnalité et le confinement qui en résulte induisent des propriétés nouvelles dont certaines sont quantiques. Il est donc important de pouvoir réduire au maximum le diamètre des nanotubes. Les nanotubes monofeuillets sont formés de l'enroulement d'un seul feuillet. L'importante réduction de diamètre confère aux tubes monofeuillets des propriétés intrinsèques spécifiques et plus intéressantes que celles des nanotubes multifeuillets.

Sur modèle des nanotubes de carbone, des nanotubes ont été envisagés à partir de divers matériaux possédant une structure lamellaire similaire à celle du graphite. Des nanotubes de MoS_2 et WS_2 ont par exemple pu être synthétisés dès 1992 [2, 3]. Cependant, le composé lamellaire structurellement le plus proche du graphite est le nitrure de bore BN. La stabilité des nanotubes de nitrure de bore a été prouvée théoriquement en 1994 par Rubio et Blase [4]. Les premiers nanotubes de nitrure de bore multifeuillets constitués de l'enroulement concentrique de plusieurs feuillets hexagonaux de nitrure de bore ont été synthétisés par Chopra et coll. en 1995 [5]. Depuis, différentes équipes se sont essayées à la synthèse de nanotubes de nitrure de bore, utilisant des techniques de synthèse allant de l'arc électrique à l'ablation LASER, en passant par le broyage mécanique. Cependant, bien que la qualité

et les caractéristiques des tubes obtenus varient d'un mode de synthèse à l'autre, toutes ces synthèses ont produit des nanotubes formés de plusieurs couches concentriques de nitrure de bore (nanotubes multifeuillets).

La plupart des applications envisagées requièrent des nanotubes isolés et/ou de propriétés spécifiques. La nécessité de traitement des échantillons de nanotubes a créé un nouveau secteur de la chimie, la chimie des nanotubes, qui est aujourd'hui en plein essor. Les principaux objectifs des traitements chimiques qui sont développés sont la purification des échantillons de nanotubes, le tri des nanotubes en fonction de leurs propriétés et leur fonctionnalisation chimique. Ces étapes sont notamment indispensables pour l'insertion des nanotubes dans différents milieux pour fabriquer des matériaux ou des systèmes biocompatibles. Enfin, le développement de la chimie des nanotubes a eu des retombées importantes dans plusieurs domaines de recherche ; par exemple, les premiers phénomènes d'optique des nanotubes de carbone n'ont pu être observés qu'une fois que l'on a su isoler les nanotubes semi-conducteurs des nanotubes métalliques.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une étude de la chimie des nanotubes et concerne deux types de nanotubes : les nanotubes de carbone et les nanotubes de nitrure de bore.

En 2001 a été développé au sein de l'ONERA un réacteur de vaporisation LASER continue d'un barreau de nitrure de bore hexagonal qui a permis la première synthèse - et toujours la seule à ce jour - de nanotubes de nitrure de bore monofeuillets en tant que produits majoritaires [6]. La thèse de doctorat de Raúl Arenal de la Concha [7], débutée en octobre 2001, a permis l'optimisation des conditions de synthèse de ces nanotubes monofeuillets et la caractérisation extensive des échantillons bruts. Ce travail a notamment mis en évidence que les échantillons de nanotubes monofeuillets bruts de synthèse contiennent une proportion non négligeable d'impuretés non tubulaires qui sont un handicap pour la caractérisation et l'étude des propriétés physiques intrinsèques des nanotubes.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité du travail réalisé par Raúl Arenal de la Concha. L'objectif principal est d'abord de séparer au maximum les nanotubes monofeuillets des autres composants des échantillons bruts de synthèse. Ensuite, il s'agit de développer des stratégies de fonctionnalisation chimique des nanotubes afin de faciliter leur mise en solution, leur manipulation, et ainsi élargir la gamme des applications envisageables pour les nanotubes de nitrure de bore. Enfin, nous envisageons l'utilisation des nanostructures de nitrure de bore pour des applications en boroneutrothérapie, traitement de certains cancers par insertion de composés borés au niveau de la tumeur et irradiation de ces composés par des neutrons thermiques. Dans ce cadre, nous devons étudier l'influence d'une irradiation neutronique sur les matériaux de nitrure de bore.

Par ailleurs, la séparation des nanotubes de carbone en fonction de leurs propriétés physiques (hélicité, taille, propriétés électroniques) est un secteur qui s'enrichit sans cesse du développement de nouvelles méthodes. Ces séparations sont indispensables à l'obtention d'échantillons de nanotubes de carbone de propriétés spécifiques et bien connues. Nous envisageons au cours de cette thèse de développer des méthodes de séparation des nanotubes de carbone en fonction de leurs propriétés électroniques. L'objectif de cette partie du tra-

vail est d'obtenir des échantillons de nanotubes enrichis en un type de tubes (métalliques ou semiconducteurs).

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres. Le premier chapitre est une **étude bibliographique** comparative des méthodes développées pour la purification et la fonctionnalisation chimique des nanotubes de carbone et de nitrure de bore. Le second chapitre présente les différentes **techniques de caractérisation** qui ont été utilisées et développées pour caractériser les divers échantillons utilisés au cours de ce travail. Le troisième chapitre est consacré au développement d'une **méthode de purification** des échantillons de nanotubes de nitrure de bore monofeuillets. Le quatrième chapitre présente le développement de diverses **méthodes de fonctionnalisation chimique** de ces tubes purifiés et les résultats obtenus dans le cadre de l'**irradiation** du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes par des neutrons. Le cinquième chapitre traite enfin de la **séparation de nanotubes de carbone** en fonction de leurs propriétés électroniques ou morphologiques.

Chapitre 1

Bibliographie

1.1 Les nanotubes

La grande histoire des nanotubes a débuté en 1991 lorsque Iijima, grâce à ses travaux en microscopie électronique à transmission sur les sous-produits de la synthèse des fullérènes, a découvert les premiers nanotubes de carbone [1]. Ces structures présentant un très grand rapport longueur/diamètre sont quasi unidimensionnelles et présentent un potentiel indéniable en ce qui concerne leurs propriétés physiques et chimiques.

1.1.1 Définition d'un nanotube

Un nanotube est formé de l'enroulement concentrique d'une ou plusieurs feuilles de graphène. Cet enroulement peut se faire de différentes façons, en fonction de l'angle qui existe entre l'axe d'enroulement de la feuille et les directions du réseau hexagonal constitutif de la feuille de graphène. Ainsi, il est possible de définir l'*angle chiral* ou *angle d'hélicité* θ (voir figure 1.1) qui est l'angle compris entre le vecteur chiral \mathbf{C}_h et les vecteurs de la maille élémentaire (\mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2). La valeur de cet angle permet de distinguer 3 types de tubes :

- les nanotubes « zig-zag » pour lesquels θ vaut 0°
- les nanotubes « armchair » pour lesquels θ vaut 30°
- les nanotubes « chiraux » pour lesquels θ est compris entre 0° et 30° .

Un nanotube est totalement défini par sa longueur, son diamètre et son angle chiral. Ces deux dernières valeurs sont reliées par le vecteur chiral \mathbf{C}_h qui résulte de la combinaison des vecteurs unitaires de la maille élémentaire du feuillet \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 .

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

Les coefficients n et m sont connus sous le nom d'indices d'Hamada [8] et permettent la caractérisation complète d'un nanotube. Ainsi, les indices sont du type (n,n) pour un nanotube zig-zag, $(n,0)$ pour un nanotube armchair et (n,m) avec $n \neq m$ et $n, m \neq 0$ pour un nanotube chiral. Le rayon et l'angle chiral du nanotube peuvent être exprimés à partir des coefficients n et m grâce aux formules :

$$r = \sqrt{3}/(2\pi)d_{C-C}\sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.2)$$

avec $d_{C-C} = 1,44 \text{ \AA}$ dans le cas du graphite et

$$\theta = \arctan(\sqrt{3}m/(2n + m)) \quad (1.3)$$

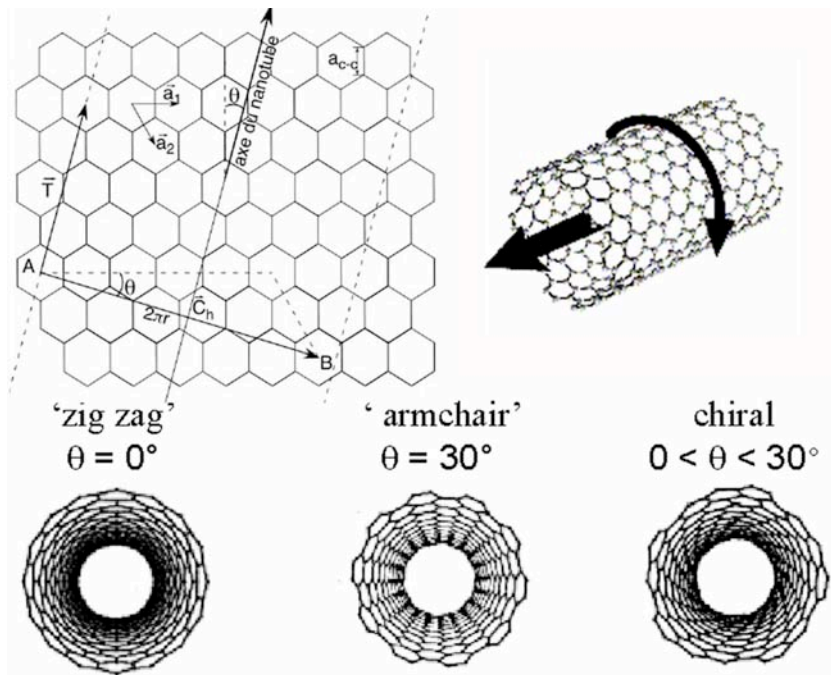


FIG. 1.1 – Enroulement d’une feuille de graphène pour former un feuillet de nanotube. Définition de l’angle chiral θ et des trois types d’enroulement.

1.1.2 Description des nanotubes

Les nanotubes peuvent être constitués de l’enroulement d’une (nanotubes mono-feuillets) ou plusieurs (nanotubes multifeuillets) feuilles de graphène. La distance entre deux feuillets consécutifs sera égale à la distance entre plans dans le composé lamellaire de base (graphite ou nitrure de bore hexagonal), soit 3,44 Å pour les nanotubes de carbone. De plus, les nanotubes monofeuillets peuvent se présenter soit isolés, soit sous forme de fagots (ou faisceaux, *bundles* en anglais) organisés.

1.2 Les nanotubes de nitrure de bore

Le carbone n’est pas le seul élément avec lequel il est possible de former des nanotubes. D’autres types de matériaux lamellaires tels le nitrure de bore hexagonal (hBN), le sulfure de tungstène WS_2 et le sulfure de molybdène MoS_2 peuvent également conduire à la formation de nanotubes. Avant leur première synthèse en 1995, la stabilité des nanotubes de nitrure de bore avait été prédite théoriquement par Rubio et coll. par leurs calculs de structure électronique [4] en 1994. L’intérêt grandissant qui est porté aux nanotubes de nitrure de bore est notamment dû au fait que, contrairement aux nanotubes de carbone, les nanotubes de nitrure de bore sont des semi-conducteurs à grand gap (de l’ordre de 5,5 à 6 eV) [9, 4] et que leurs propriétés électroniques sont indépendantes du diamètre et de l’hélicité.

Cette section présente brièvement le hBN, matériau constitutif des nanotubes de nitrure de bore, puis les différentes voies de synthèse et les applications envisagées pour ces nanotubes.

1.2.1 Le nitrure de bore

Le nitrure de bore (BN) est un composé non naturel qui a été synthétisé pour la première fois en 1842 par Balmain [10, 11]. Le bore (n°atomique 5) et l'azote (n°atomique 7) étant situés de part et d'autre du carbone (n°atomique 6) dans la classification périodique, le nitrure de bore et le carbone sont isoélectroniques et leurs polymorphes sont similaires. Ainsi, le nitrure de bore existe sous quatre formes polymorphiques : le nitrure de bore hexagonal (équivalent du graphite), le nitrure de bore cubique (équivalent du diamant), le nitrure de bore wurtzitique (équivalent du diamant hexagonal) et le nitrure de bore rhomboédrique.

Le nitrure de bore hexagonal est la phase stable la plus importante. Elle est semblable au graphite, et leurs paramètres cristallins sont très proches ($a=0,25038$ nm et $c=0,6661$ nm pour hBN, $a=0,2464$ nm et $c=0,6738$ nm pour le graphite). L'alternance des atomes de bore et d'azote en lieu et place des atomes de carbone pour le graphite entraîne une spécificité du hBN au sein duquel les hexagones sont empilés d'un feuillet à l'autre alors qu'ils sont décalés dans le graphite. En effet, dans le hBN, chaque atome d'azote se superpose à un atome de bore et réciproquement, ce qui conduit à l'empilement des hexagones comme présenté sur la figure 1.2.

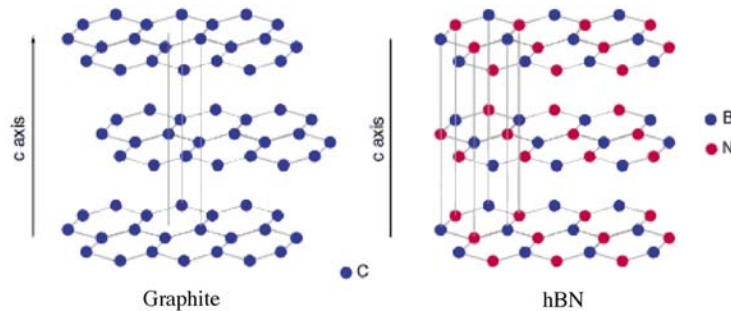


FIG. 1.2 – Empilement des feuillets dans le graphite et le hBN.

Le hBN est composé de feuillets d'hexagones de B_3N_3 et sa géométrie est gouvernée par une hybridation sp^2 [12]. A la périphérie des réseaux hexagonaux, on trouve des groupements NH et B(OH). La réelle formule brute du hBN est par conséquent de la forme $(NH)(BN)_x(BOH)$. Au sein du réseau hexagonal, les liaisons entre les atomes de bore et d'azote consécutifs sont covalentes, et de longueur 1,45 Å. En revanche, les liaisons existant entre les différents feuillets sont nettement plus longues (3,44 Å) car de type Van der Waals.

Le hBN est non toxique et transparent aux micro-ondes. Il est également moins sensible à l'oxydation que le graphite, puisque la température maximale d'utilisation de ce dernier en atmosphère oxydante est de 600°C [13] alors qu'elle est de 850 à 900°C pour le hBN. A température ambiante, le hBN est insoluble dans l'eau [14]. Enfin, contrairement au graphite qui est noir qu'il soit monocristallin ou non, le hBN est transparent quand il est monocristallin et ne présente pas de défauts [15]. La couleur blanche et l'opacité généralement observées sont dues à l'existence de défauts structuraux ou d'impuretés.

1.2.2 Synthèse des nanotubes de nitrure de bore

Les nanotubes de nitrure de bore sont constitués de l'enroulement d'un ou plusieurs feuillets de hBN.

Les différentes voies de synthèse des nanotubes de nitrure de bore peuvent se diviser en deux classes en fonction de la température de synthèse. On distingue ainsi les méthodes haute température (supérieure à 2000°C) et les méthodes nécessitant une température moins élevée (300 à 2000°C).

Synthèse à haute température (>2000°C)

– Arc électrique

La première équipe à avoir synthétisé des nanotubes de nitrure de bore est l'équipe de Zettl [5] en 1995. Le réacteur de synthèse par arc électrique est le même que celui utilisé pour la synthèse de fullérènes et nanotubes de carbone. Cependant, le nitrure de bore hexagonal hBN étant non conducteur, il n'est pas possible d'utiliser - sur le modèle de ce qui se fait en carbone - une électrode de nitrure de bore. Dans cette première synthèse décrite, les auteurs ont utilisé comme anode une électrode de tungstène creuse remplie de nitrure de bore hexagonal. La cathode est une électrode de cuivre. Les nanotubes obtenus sont des nanotubes présentant en moyenne 7 à 9 feuillets, et de longueur supérieure à 200 nm. Ces tubes constituent cependant une faible proportion du brut de synthèse. Les premiers nanotubes monofeuillets sont obtenus par arc électrique en 1996 [16] par l'équipe d'Annick Loiseau en mélange avec des nanotubes multifeuillets. La différence principale avec la synthèse précédente est la nature des électrodes, qui sont cette fois en borure d'hafnium HfB_2 , composé métallique à haut point de fusion.

Ensuite, différentes équipes ont réalisé des synthèses avec d'autres systèmes d'électrodes [17, 18, 19, 20, 21, 22]. Dans toutes ces conditions, les nanotubes obtenus sont multifeuillets. L'équipe de Zettl a enfin mis en place une méthode de synthèse permettant d'obtenir exclusivement des nanotubes de nitrure de bore bifeuillets [23] en utilisant des électrodes contenant du bore, du nickel (1%) et du cobalt (1%).

– Torche plasma

La méthode de torche plasma a été développée par l'équipe de Shimizu [205]. Les auteurs se sont servi d'une torche plasma pour décomposer une cible de nitrure de bore hexagonal et ont obtenu des nanotubes de nitrure de bore multifeuillets en mélange avec des nanotubes de carbone multifeuillets et des nanotubes composés de feuillets de carbone et de nitrure de bore (pas de $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$).

- Vaporisation et ablation LASER

L'utilisation de l'énergie LASER pour former des nanotubes peut se faire de deux façons :

- par ablation

L'impact d'un LASER pulsé sur une cible de nitrure de bore éventuellement enrichie en catalyseur métallique conduit à l'ablation de fragments de cette cible. Le chauffage de ces fragments est ensuite réalisé dans un four, et un gaz vecteur entraîne les poudres créées jusqu'à une zone de collection. Dans ce cas, la température au niveau de la cible reste inférieure à la température de dissociation du hBN. Yu et coll. ont étudié en 1999 la composition des poudres formées par l'ablation par un LASER excimère à 248 nm d'une cible de nitrure de bore compactée avec et sans catalyseur de nickel et cobalt [25, 26]. Des nanotubes sont obtenus dans les deux cas ; les nanotubes obtenus en présence de nickel et cobalt présentent une plus grande longueur et un nombre de feuillets plus réduit (monofeuillets et bifeuillets) que ceux obtenus en absence de catalyseur. D'autre part, en 2003, l'équipe de Golberg et Bando a pu synthétiser en absence de catalyseur un mélange de nanotubes monofeuillets et multifeuillets avec un LASER pulsé à 1064 nm [27].

- par vaporisation

La focalisation d'un LASER continu de forte puissance à la surface d'une cible de nitrure de bore permet le chauffage de celle-ci à des températures supérieures à la température de dissociation du hBN (2700K à 1 bar sous N₂). La cible est alors vaporisée au niveau de l'impact du LASER, et les espèces vaporisées se recombinent dans une zone proche de celle chauffée par le LASER. Trois équipes ont ainsi utilisé un LASER de puissance CO₂ (10,6 μ m) pour synthétiser des nanotubes de nitrure de bore [24, 28, 6]. L'équipe de Bando et Golberg a d'abord obtenu en 1996 des nanotubes multifeuillets par cette voie. Ensuite, en 2000, Thomas Laude et coll. ont formé des nanotubes possédant un nombre réduit (2 à 4) de feuillets. Enfin, en 2001, l'équipe d'Annick Loiseau a obtenu par cette voie des nanotubes monofeuillets en grande quantité et en absence de nanotubes multifeuillets.

Ces deux voies, ablation et vaporisation LASER de cibles de nitrure de bore, permettent la synthèse de nanotubes de nitrure de bore. La technique de vaporisation par un LASER CO₂ a été reproduite par trois équipes, et c'est la seule qui a permis jusqu'à aujourd'hui la synthèse de nanotubes monofeuillets en grande quantité.

Synthèse à basse et moyenne températures (300 à 2000°C)

- Méthodes chimiques

La première des voies basse température employées est la décomposition en phase vapeur (CVD). Dans cette technique, un substrat sur lequel sont déposées des particules de catalyseur métallique est chauffé à une température de l'ordre de 700 °C. Les réactifs sont ensuite insérés sous forme de gaz. Les nanotubes croissent au niveau des particules métalliques. En 1993, l'équipe de Hamilton l'a utilisée [29] pour synthétiser des filaments de nitrure de bore par réaction de la trichloroborazine (B₃Cl₃H₃N₃) avec du césium sous vide à 1100°C. Quelques-uns de ces filaments étaient creux. De même, en 1994, Gleize et coll. [30] ont synthétisé par CVD des filaments de nitrure

de bore que l'on appellerait aujourd'hui des nanotubes bambous. La réaction de formation des filaments se fait entre le diborane et le diazote, le catalyseur métallique étant le zirconium. Cependant, il a fallu attendre 2000 pour que la CVD permette d'obtenir de vrais nanotubes de nitrure de bore [31]. Ces premiers nanotubes, issus de la décomposition de trichloroborazine à 750°C sur une membrane d'alumine sous pression, sont multifeuillets, de grand diamètre (entre 270 et 360 nm) et de longueur proche de 20 μ m. Depuis, de nombreuses variantes de CVD ont été décrites pour synthétiser des tubes. La principale différence entre toutes ces méthodes est la nature chimique du mélange qui est décomposé [32, 33, 34, 35]. De plus, diverses adaptations des conditions de synthèse et des réactifs ont permis de synthétiser des nanotubes de nitrure de bore par voie CVD en l'absence de catalyseur métallique [36, 37, 38].

Le principe de synthèse des nanotubes par pyrolyse est similaire à celui de la CVD, à ceci près que certains réactifs sont sous forme solide et pas gazeuse. Ainsi, dès 1997, l'équipe de Terauchi [39, 40] a chauffé ensemble une poudre de bore amorphe et une poudre de lithium sous azote et a obtenu des nanotubes multifeuillets de longueur limitée et de diamètre inférieur à 10 nm. La technique a été améliorée ensuite par l'utilisation de poudres de bore rhomboédrique et de nitrure de bore hexagonal hBN et de lithium solide, l'ensemble étant chauffé à 1200°C sous hélium. Les nanotubes obtenus sont multifeuillets, de 10 nm de diamètre, et de 50 à 250 nm de longueur. L'équipe de Tang [41, 42] a pour sa part chauffé entre 1200 et 1500°C un mélange de poudres de bore et d'oxyde de fer sous ammoniac et a obtenu une faible quantité de nanotubes multifeuillets de plusieurs microns de longueur et de diamètre variant en fonction de la température utilisée. Le procédé a été amélioré (rendement en structures tubulaires porté à 80% en volume) ensuite [43] en ajoutant une poudre de silice au mélange de poudres pour favoriser la formation de l'oxyde de bore qui réagit ensuite avec l'ammoniac pour former les tubes.

Plus tard, de la même façon, l'équipe de Cai [44] a formé des tubes multifeuillets de diamètre interne de 100 nm et de plusieurs microns de longueur par mélange de bore, de chlorure d'ammonium et d'oxyde de fer à 600°C.

Enfin, l'équipe de P. Miele et D. Cornu a développé au cours de la thèse de M. Bechelany [207] deux nouvelles méthodes de synthèse de nanotubes de nitrure de bore multifeuillets, l'une en phase gazeuse et l'autre en phase liquide [221]. La première synthèse est réalisée par chauffage à 1500°C sous atmosphère d'ammoniac d'oxyde borique en présence d'un précurseur carboné de polypropylène et carbone amorphe. La croissance des nanotubes se fait sur un support en alumine. Les nanotubes obtenus ont un diamètre de l'ordre de 40 nm et une longueur pouvant dépasser plusieurs centaines de microns. La seconde voie en phase liquide combine la pyrolyse d'un polyborazylène et un « templating » physique dans une membrane d'alumine poreuse à 1200°C. Les nanotubes sont obtenus par recuit à 1800°C des nanotubules formés à l'issue de la pyrolyse du polymère au sein des pores de la membrane d'alumine. La morphologie des nanotubes obtenus (diamètre 200 nm et longueur 60 microns) est liée à la morphologie des pores de la membrane d'alumine.

La variété des conditions utilisées (chaque équipe développe ses propres conditions) ne permet pas de valider la reproductibilité d'une méthode générale de synthèse des nanotubes par CVD ou pyrolyse.

Le mécanisme de croissance des nanotubes synthétisés par CVD ou pyrolyse est appelé mécanisme « VLS » (Vapeur-Liquide-Solide). Il est largement accepté pour la synthèse de nanotubes et est constitué des étapes suivantes : les espèces d'intérêt, en phase vapeur, se dissolvent dans les particules catalytiques métalliques - qui sont liquides aux températures concernées - jusqu'à saturation de la phase liquide, puis cristallisent à l'interface liquide/substrat. Ce mécanisme est illustré sur la figure 1.3.

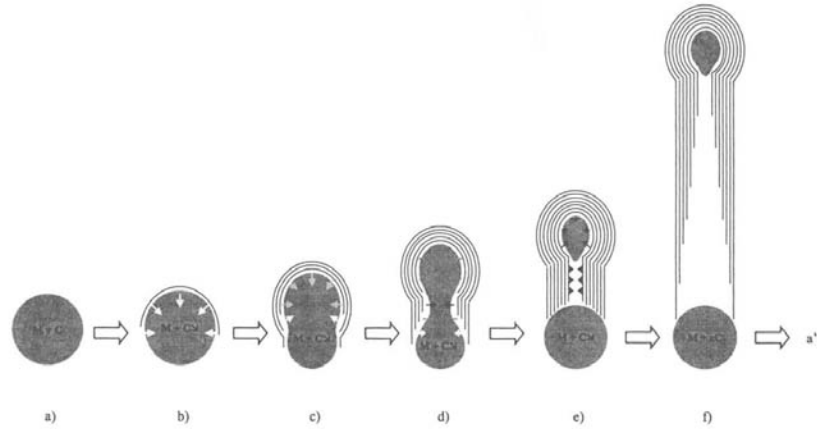


FIG. 1.3 – Description du mécanisme de croissance VLS : (a) décomposition des gaz et dissolution dans la particule métallique. (b) saturation de la particule et début de croissance. (c) formation de la première couche de structure hexagonale et début d'expulsion d'une partie de la particule. (d) formation d'une couche de structure hexagonale de forte courbure à l'intérieur de la tête. (e) détachement d'une partie de la particule. (f) diminution du diamètre intérieur le long de la direction de croissance jusqu'à interruption de la croissance.

– Méthode de broyage mécanique

L'équipe de Chen utilise une méthode de broyage mécanique dite « ball milling » [45] pour synthétiser les nanotubes de nitrure de bore multifeuillets avec un rendement supérieur à 85%. Cette méthode se fait en deux temps : les poudres borées sont d'abord broyées à l'aide de billes en acier en présence d'ammoniac à température ambiante pendant 150 heures. Ensuite, le produit obtenu est chauffé pendant une dizaine d'heures à des températures supérieures à 1000°C, sous flux d'azote ou d'argon. Au fil des années, diverses améliorations de cette technique ont été décrites par la même équipe [46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55]. Une autre équipe a récemment reproduit ce type de manipulation et produit des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets [56].

– Substitution à partir des nanotubes de carbone

Enfin, une autre méthode spécifique permettant la synthèse des nanotubes de nitrure de bore multifeuillets est la méthode carbothermique qui consiste à chauffer à des

températures de l'ordre de 1500°C des nanotubes de carbone multifeuillets plus ou moins purifiés avec de l'oxyde ou de l'acide borique sous atmosphère azotée. L'équipe de Bando et Golberg a d'abord développé cette technique de substitution en 1998 [57], puis celle-ci a été reproduite par Pichler et coll. d'une part [58, 59] et Rao et coll. d'autre part [60]. Ces deux équipes ont adapté le contenu du mélange et les conditions de température et de pression, ainsi que le gaz utilisé.

De façon plus marginale, l'équipe de Zettl a transformé des nanotubes $B_xC_yN_z$ en nanotubes de nitrure de bore purs par oxydation sélective des zones carbonées [61].

Bilan sur les techniques de synthèse des nanotubes de nitrure de bore

En conclusion, les différentes voies de synthèse des nanotubes de nitrure de bore sont inspirées de celles utilisées pour les nanotubes de carbone. Cependant, les nanotubes de nitrure de bore sont plus difficiles à synthétiser que ceux de carbone, à cause des propriétés du hBN différentes de celles du graphite. Par exemple, la non conductivité du hBN a été un obstacle pour la synthèse des tubes par arc électrique. De plus, le bore est très oxophile et ainsi la présence d'oxygène peut inhiber la croissance des tubes. L'oxygène peut réagir aussi bien avec les matériaux de départ qu'avec les tubes en cours de synthèse ; dans les deux cas, la croissance des tubes est empêchée. Les nanotubes monofeuillets étant plus difficiles à synthétiser que les nanotubes multifeuillets, ces difficultés de synthèse se ressentent en ce qu'il existe très peu d'équipes capables de synthétiser des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets.

D'autre part, chaque équipe développe sa propre méthode de synthèse de nanotubes de nitrure de bore. La vaporisation d'une cible de hBN par un LASER CO_2 continu est la seule technique qui a permis à des équipes différentes de synthétiser des nanotubes de nitrure de bore. En ce qui concerne les méthodes chimiques et la substitution à partir des nanotubes de carbone, chaque synthèse est développée à partir de précurseurs différents, on ne peut donc pas parler de reproductibilité.

Le nombre restreint d'équipes impliquées dans ce domaine, conjugué aux difficultés de synthèse et de reproductibilité évoquées ci-avant, conduit à un éventail d'échantillons disponibles au niveau mondial peu fourni. Ainsi, peu d'échantillons sont produits et les échantillons sont très différents entre eux, car issus de modes de synthèse non comparables. La rareté des échantillons est un facteur limitant pour l'étude des propriétés des nanotubes de nitrure de bore car la généralisation à différents nanotubes est difficile.

1.2.3 Autres nanostructures de nitrure de bore

La synthèse des nanotubes de nitrure de bore par différentes voies a permis de mettre en évidence la formation de nanostructures voisines des nanotubes, mais de structure non tubulaire. Il en existe une grande variété en fonction des conditions de synthèse utilisées. La plupart des équipes rapportent la synthèse de nanocages [62, 63, 64] de toutes tailles [65], de clusters [66] ou de cocons [23]. De façon plus originale, l'équipe de Chen a décrit la synthèse de nanotiges formées de nitrure de bore prismatique [67] et l'équipe de Oku a rapporté la synthèse de nanocônes [68] ainsi que de nanoparticules de nitrure de bore de symétrie 5 [69]. Des images de MET et les schémas correspondants de certaines de ces structures sont présentés sur la figure 1.4.

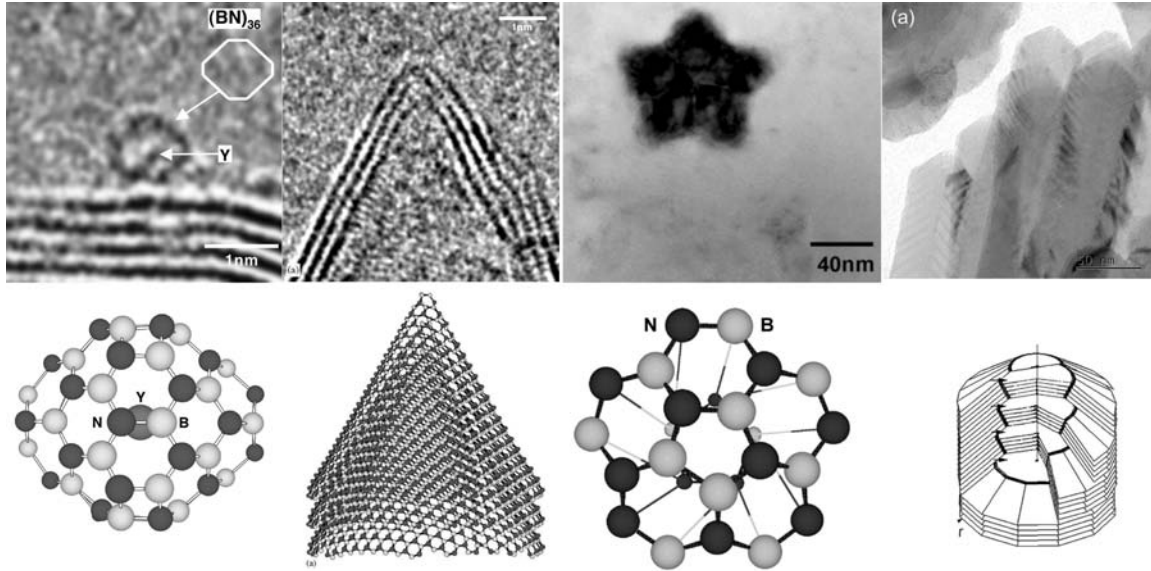


FIG. 1.4 – Nanostructures de BN : clusters [66], cônes [68], particules de symétrie 5 [69] et tiges prismatiques [67].

1.2.4 Propriétés physiques des nanotubes de nitrure de bore

Etant donné la « jeunesse » des nanotubes de nitrure de bore par rapport à leurs aînés, les nanotubes de carbone, et le peu d'échantillons disponibles, l'étude des propriétés physiques des nanotubes de nitrure de bore et les applications envisagées sont nettement plus restreintes. Cinq axes principaux de domaines d'application se dégagent néanmoins :

- propriétés mécaniques

Le hBN possède des qualités mécaniques remarquables (module de traction élevé, résistances au cisaillement et à la compression élevées) [70] ; les nanotubes de nitrure de bore combinent les avantages mécaniques du nitrure de bore qui les constitue et de la structure tubulaire. La première étude expérimentale des propriétés mécaniques a été réalisée par Chopra et Zettl en 1998 [71]. Le module d'Young des nanotubes bifeuillets de nitrure de bore a été mesuré à $1,22 \pm 0,24$ TPa, soit du même ordre de grandeur que celui des nanotubes de carbone et bien supérieur à celui du hBN mesuré dans le plan. D'autre part, Hernández et coll. ont calculé [72] par la méthode des liaisons fortes le module d'Young des nanotubes de nitrure de bore et ont trouvé une valeur comprise entre 0,837 et 0,912 TPa.

Grâce à ces propriétés, les nanotubes de nitrure de bore ont été utilisés par une équipe de la NASA pour renforcer un composite vitreux d'aluminosilicate de baryum et de calcium dit G18 [73, 74]. Ce composé a été renforcé avec 4% en masse de nanotubes de nitrure de bore multifeuillets. La force du composite est améliorée de 90% et sa résistance à la fracture de 35% par rapport au composite non renforcé.

- stockage de l'hydrogène

D'autre part, l'utilisation des nanotubes de nitrure de bore en tant qu'agents de stockage de l'hydrogène fait l'objet d'un grand nombre d'études. En effet, des études théoriques [75, 76, 77] prédisent l'efficacité des tubes en tant qu'agents de stockage. Cependant, les résultats des études comparatives entre les nanotubes de carbone et ceux de nitrure de bore sont contradictoires. Les études expérimentales [77, 78, 79, 80] donnent des valeurs d'absorption d'hydrogène comprises entre 1,8 et 3% massiques sur les nanotubes multifeuillets ou de type bambou, contre 0,1 à 0,2% pour le nitrure de bore hexagonal et les nanotubes de carbone multifeuillets. De plus, les résultats des différentes analyses suggèrent également une forte chimisorption de l'hydrogène à la surface des tubes.

- propriétés électroniques et optiques

Contrairement aux nanotubes de carbone, les nanotubes de nitrure de bore sont des semi-conducteurs à grand gap. Dans leurs travaux, Blase et coll. [9] ont établi la valeur de la bande interdite par des calculs de structure électronique comme étant supérieure à 5,5 eV pour des tubes de diamètre supérieur à 1 nm. De plus, ils ont montré que cette valeur est indépendante de l'hélicité et du nombre de feuillets des tubes.

Du point de vue expérimental, Cumings et Zettl [81] ont montré en 2004 que les nanotubes bifeuillets sont, pour des tensions inférieures à 10V, de bons diélectriques et qu'ils ne montrent pas de grande résistance au contraire des nanotubes de carbone. De plus, des analyses en STM et STS (microscopie et spectroscopie à effet tunnel) ont été réalisées par deux équipes [?, 82] et ont fourni des valeurs de gap de 4,5 à 4,8 eV pour des nanotubes multifeuillets de grand diamètre, et de 3,8 à 8,7 eV pour des nanotubes bifeuillets. L'existence d'un fort effet Starck (modification du gap en présence d'un champ électrique transverse) [224, 208] et l'importance des impuretés au sein des échantillons rendent ces analyses difficiles.

Par ailleurs, la réponse diélectrique des nanotubes monofeuillets a été étudiée en spectroscopie de pertes d'énergie dans le domaine des pertes proches [209]. Pour des pertes inférieures à 10 eV, la réponse s'apparente à un signal d'absorption optique ; le seuil d'absorption optique fournit une valeur du gap optique. Celui-ci a été mesuré compris entre 5,8 et 5,9 eV. Enfin, des mesures de cathodoluminescence réalisées sur des tubes individuels multifeuillets ont confirmé que le gap est proche de 6 eV et que la luminescence associée au gap est de nature excitonique [159]. Toutes ces études ont confirmé que les nanotubes de nitrure de bore sont des semi-conducteurs à grand gap. La valeur de celui-ci est comprise entre 5,5 et 6 eV, mais il reste difficile de donner une valeur exacte à cette bande interdite.

- propriétés chimiques

Le bore et l'azote étant des atomes plus réactifs que le carbone, les nanotubes de nitrure de bore présentent un potentiel plus important pour les réactions chimiques sur le réseau que les nanotubes de carbone. Surtout, les chaînes pendantes créées à la surface des tubes par certains modes de synthèse vont présenter des fonctions chi-

miques réactives comme des boranes $B(OR)_3$ ou des amines NH_2 . L'existence de ces fonctions réactives ouvre la voie à une réactivité chimique intéressante à la surface du tube.

De plus, les nanotubes de nitrure de bore sont résistants à l'oxydation [83]. Ceux-ci sont stables sous air jusqu'à une température d'environ $800^\circ C$ tandis que les nanotubes de carbone s'oxydent dans les mêmes conditions à partir de $400^\circ C$. Les nanotubes de nitrure de bore sont de meilleurs candidats que les nanotubes de carbone pour les applications de renforcement de matériaux soumis à des conditions oxydantes.

– propriétés d'émission sous champ

D'une part, bien qu'ils soient isolants, les nanotubes de nitrure de bore sont capables de générer des électrons sous champ électromagnétique : c'est le phénomène d'émission de champ [81]. D'après les calculs, la combinaison de ces propriétés d'émission de champ avec celles des nanotubes de carbone permettrait d'obtenir des super-réseaux dont l'émission de champ serait supérieure de deux ordres de grandeur à celle de super-réseaux constitués uniquement de nanotubes de carbone [84].

D'autre part, sous champ, les nanotubes de nitrure de bore sont de très bons émetteurs dans l'UV. Cette propriété importante permet d'envisager leur utilisation dans des dispositifs optoélectroniques.

Les nanotubes de nitrure de bore possèdent par conséquent une large gamme de propriétés physiques et chimiques intéressantes. En plus des propriétés liées à la structure tubulaire, ces nanotubes présentent des atouts supplémentaires liés à la nature du réseau qui les compose. La différence probablement la plus intéressante avec les nanotubes de carbone est le fait qu'ils sont semi-conducteurs à grand gap quels que soient le diamètre et le type d'enroulement du nanotube.

En conclusion, différentes voies de synthèse sont mises en œuvre pour produire des nanotubes de nitrure de bore de morphologies diverses. L'étude des propriétés physiques et le développement d'applications des nanotubes de nitrure de bore sont souvent gênés par le peu d'échantillons disponibles et par la présence d'impuretés au sein des échantillons. L'approche chimique de l'étude des nanotubes de nitrure de bore peut d'abord permettre d'accéder à des échantillons de nanotubes purifiés. De plus, la fonctionnalisation chimique des nanotubes de nitrure de bore pourrait faciliter leur manipulation et ainsi élargir l'éventail d'applications limité pour l'instant par l'insolubilité des tubes dans divers milieux. Les sections suivantes présentent les méthodes décrites pour la purification et la fonctionnalisation chimique de nanotubes de carbone et de nitrure de bore.

1.3 Purification de nanotubes

Etant donné le peu d'expérience et d'études effectuées jusqu'à présent sur les nanotubes de nitrure de bore, la plupart des travaux actuels concernant la purification des échantillons s'inspirent des méthodes développées pour les nanotubes de carbone. En effet, quelle que soit la technique de synthèse utilisée, qu'il s'agisse de carbone ou de nitrure de bore, les échantillons de nanotubes sont obtenus en mélange avec des impuretés. Afin d'aborder plus facilement la purification des échantillons de nanotubes de nitrure de bore, nous allons par conséquent nous intéresser d'abord aux travaux qui ont été réalisés sur les nanotubes de carbone. En effet, ce domaine a donné lieu à un nombre d'études relativement important, et peut servir de base pour le développement de certaines méthodes de purification des échantillons de nanotubes de nitrure de bore.

1.3.1 Purification des échantillons de nanotubes de carbone

Les impuretés présentes au sein des échantillons de nanotubes de carbone dépendent des conditions de synthèse des échantillons. Cependant, certaines impuretés se retrouvent systématiquement dans des échantillons issus de différents modes de synthèse :

- du carbone amorphe
- des nanoparticules carbonées
- des fullérènes
- des particules de catalyseur recouvertes ou non de couches de graphite

La plupart des techniques qui ont été développées pour purifier les échantillons de nanotubes de carbone couplent plusieurs étapes, chacune étant destinée à éliminer un type d'impuretés. Au-delà des étapes inévitables telle l'oxydation des nanoparticules métalliques qui intervient dans la plupart des processus décrits, ces techniques peuvent être séparées en deux larges catégories : les méthodes « chimiques » et les méthodes plus « physiques ».

- les méthodes chimiques : les principales méthodes chimiques utilisées pour purifier les échantillons de nanotubes de carbone sont de deux types. D'une part, les méthodes d'oxydation sélective [85, 86, 87, 88, 89] permettent d'éliminer par oxydation les impuretés (catalyseur, carbone amorphe) sans affecter les tubes à une température inférieure à 400 °C. Il existe des « améliorations » permettant de pallier des imperfections des méthodes décrites, notamment l'intercalation de potassium permettant d'exfolier les couches de graphite autour des particules métalliques et ainsi réduire le nombre de traitements nécessaires pour les enlever [90]. D'autre part, la fonctionnalisation et la solubilisation sélectives des tubes par rapport aux impuretés [91, 92] permettent d'isoler par filtration ou décantation les nanotubes des impuretés non tubulaires. Les techniques utilisées pour la solubilisation et la fonctionnalisation des nanotubes de carbone sont décrites dans la section suivante.
- les méthodes physiques : les méthodes physiques utilisées pour purifier les échantillons impliquent généralement des étapes successives de filtration et de centrifugation. Par exemple, l'un des procédés de purification établi par l'équipe de Smalley [93] est une succession d'étapes, chacune étant destinée à éliminer un type d'impuretés. Il met en jeu :
 - d'abord une étape de reflux dans l'acide pour oxyder les particules de catalyseur et le carbone amorphe,

- puis trois à quatre cycles de centrifugation, redispersion dans l’eau déionisée, et filtration croisée en milieu basique.

Ce premier cycle permet d’obtenir des tubes purifiés de qualité moyenne. Les échantillons de haute qualité sont ensuite obtenus après

- une nouvelle agitation à chaud dans l’acide,
- filtration croisée,
- puis reflux dans l’acide,
- et enfin finalisation du procédé par un recuit à 1200 °C.

Certaines équipes ont également développé des techniques de purification utilisant d’autres méthodes physiques comme l’ultracentrifugation [94], la microfiltration [95] et la filtration magnétique [96].

Des techniques de chromatographie ont enfin été développées pour séparer les nanotubes des impuretés présentes dans les échantillons bruts de synthèse. On peut évoquer quatre types de chromatographies ou techniques s’en approchant : la chromatographie sur gel de silice [97], la chromatographie d’exclusion stérique [98, 99, 100, 101], la chromatographie sur gel de polyacrylate de potassium [102] et l’électrophorèse [103]. Dans ces quatre cas, les échantillons de nanotubes utilisés sont en fait constitués de nanotubes déjà purifiés et souvent fonctionnalisés chimiquement ou solubilisés par la présence de surfactant (SDS) ou de polymère. Un des avantages des techniques de purification par chromatographie est que, dans la majorité des cas, les échantillons obtenus en sortie de colonne sont homogènes en taille (longueur et / ou diamètre des tubes) [99, 100, 101, 103].

1.3.2 Purification des échantillons de nanotubes de nitrure de bore

La purification des échantillons de nanotubes de nitrure de bore n’est pas en tout point similaire à celle des nanotubes de carbone. En effet, si les catalyseurs métalliques qui peuvent être enlevés par oxydation sont souvent des impuretés communes aux deux types d’échantillons, par contre les impuretés composées de différentes phases de nitrure de bore sont radicalement différentes des différentes phases de carbone, car elles sont très difficiles à oxyder. Ainsi, dans de nombreuses méthodes de purification des échantillons de nanotubes de carbone, le carbone amorphe et les particules de carbone non tubulaires sont enlevés par oxydation ménagée, en adaptant les paramètres pour éliminer les impuretés sans affecter les tubes. En ce qui concerne les échantillons de nanotubes de nitrure de bore, dont les différentes phases ne sont pas sensibles à l’oxydation, il convient de développer des méthodes spécifiques pour s’affranchir des impuretés.

Au début de ce travail de thèse, aucune méthode ne permettant la purification d’échantillons de nanotubes de nitrure de bore n’avait été publiée. On se doit cependant de citer deux méthodes qui ont été développées et publiées pendant les trois ans de cette étude. Ces deux méthodes s’appliquent à des nanotubes de nitrure de bore multifeuillets de large diamètre.

D’une part, l’équipe de Golberg [104] a purifié des échantillons de nanotubes multifeuillets par enroulement d’un polymère. Les nanotubes concernés sont des nanotubes de nitrure de bore multifeuillets synthétisés par CVD à partir d’un mélange d’oxydes de fer et de magnésium et d’oxyde borique. Les échantillons sont d’abord lavés à l’acide nitrique afin d’éliminer les particules de catalyseur. Les impuretés résiduelles sont des particules de

nitru de bore et des fibres de nitru de bore de gros diamtre. Les chantillons de nanotubes sont ensuite soniqués dans le chloroforme en présence de poly(*m*-phénylènevinylène-*co*-2,5-diéthoxy-*p*-phénylènevinylène) ou PmPV'. Ce polymère, qui forme spontanément une hélice de pas compatible avec le rayon des nanotubes, a déjà été utilisé pour interagir avec des nanotubes de carbone [105, 106]. L'interaction des nanotubes de nitru de bore avec ce polymère a permis à cette équipe de solubiliser sélectivement les nanotubes dans le chloroforme par rapport aux impuretés non tubulaires. Le polymère est ensuite enlevé des tubes par chauffage à 700 °C sous air. La figure 1.5 présente des images MET des chantillons avant et après purification.

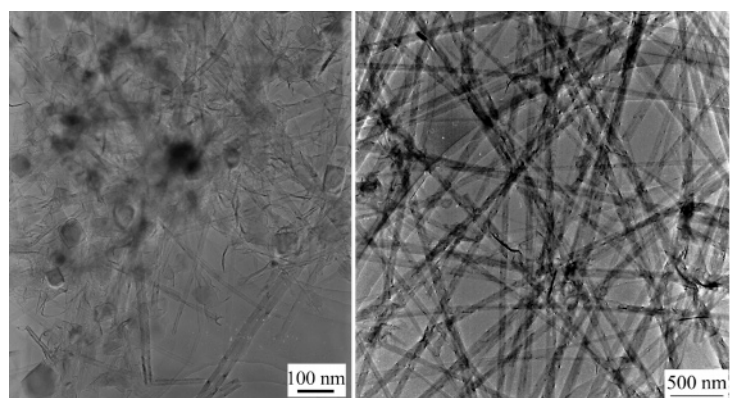


FIG. 1.5 – Images de microscopie électronique en transmission d'un échantillon de nanotubes de nitru de bore avant (partie gauche) et après (partie droite) purification par enroulement de PmPV' [104].

D'autre part, l'équipe de Chen [107] a développé une méthode de purification de nanotubes multifeuillets fondée sur l'oxydation des impuretés. Les nanotubes concernés sont synthétisés par broyage mécanique et recuit. Les impuretés présentes au sein des échantillons bruts sont des petites particules de nitru de bore et des particules de catalyseur de fer (4,5% at.) et chrome (0,7% at.). D'autre part, les nanotubes de nitru de bore se présentent sous forme de gros agrégats. La méthode de purification utilisée ici est inspirée de ce qui a été fait au préalable sur les nanotubes de carbone : l'oxydation sélective des impuretés sans affecter les tubes. Le procédé développé comporte quatre étapes :

- Elimination des gros agrégats par dispersion / sédimentation
- Elimination des catalyseurs métalliques par lavage à l'acide chlorhydrique
- Oxydation sélective des particules de nitru de bore sans affecter les tubes
- Lavage de l'acide borique formé

Des images de MEB des échantillons à chaque étape de la purification sont présentées sur la figure 1.6.

Il est nécessaire de trouver un juste milieu entre l'oxydation efficace des structures non tubulaires et la préservation de la structure des tubes. Dans cette étude, les auteurs montrent qu'ils sont obligés de limiter leur oxydation pour éviter l'oxydation des nanotubes et l'ouverture de leurs extrémités.

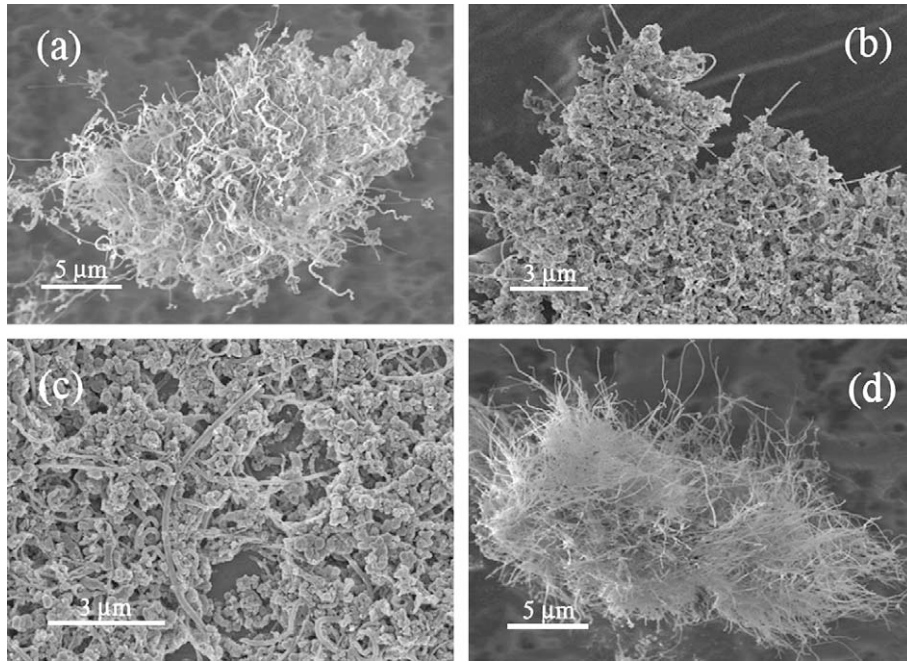


FIG. 1.6 – Images de microscopie électronique à balayage des agrégats de nanotubes de nitrure de bore au fur et à mesure du procédé de purification décrit par Chen [107] : (a) : avant purification (b) : après dispersion dans l'éthanol (c) : après oxydation (d) : après lavage de l'acide borique.

Cependant, chacune de ces méthodes est développée spécifiquement pour un type d'échantillon de nanotubes de nitrure de bore. Une des difficultés principales de ce sujet est que chaque échantillon de nanotubes va être différent, comme c'est le cas des nanotubes de carbone, en fonction du mode de synthèse et des impuretés présentes. De plus, les méthodes décrites pour des échantillons de nanotubes multifeuillets ne sont pas forcément transposables à des échantillons de nanotubes monofeuillets dont la structure et les propriétés sont différentes.

1.4 Fonctionnalisation de nanotubes

De même que pour la purification, cette partie va d'abord s'intéresser aux techniques utilisées pour fonctionnaliser les nanotubes de carbone dans la mesure où elles pourraient nous servir d'inspiration pour le développement de méthodes de fonctionnalisation des nanotubes de nitrure de bore. Ensuite seront présentées les quelques approches déjà décrites permettant de fonctionnaliser chimiquement les nanotubes de nitrure de bore.

1.4.1 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

La fonctionnalisation chimique des nanotubes de carbone a suscité depuis le début de leur utilisation un grand intérêt, notamment afin de pouvoir les solubiliser et/ou les coupler à des molécules d'intérêt biologique. De nombreuses méthodes de fonctionnalisation ont été développées. Cette partie présente les grandes lignes des différents types de

fonctionnalisation qui sont utilisés aujourd'hui. Ils peuvent se classer en quatre grandes catégories décrites sur le schéma 1.7.

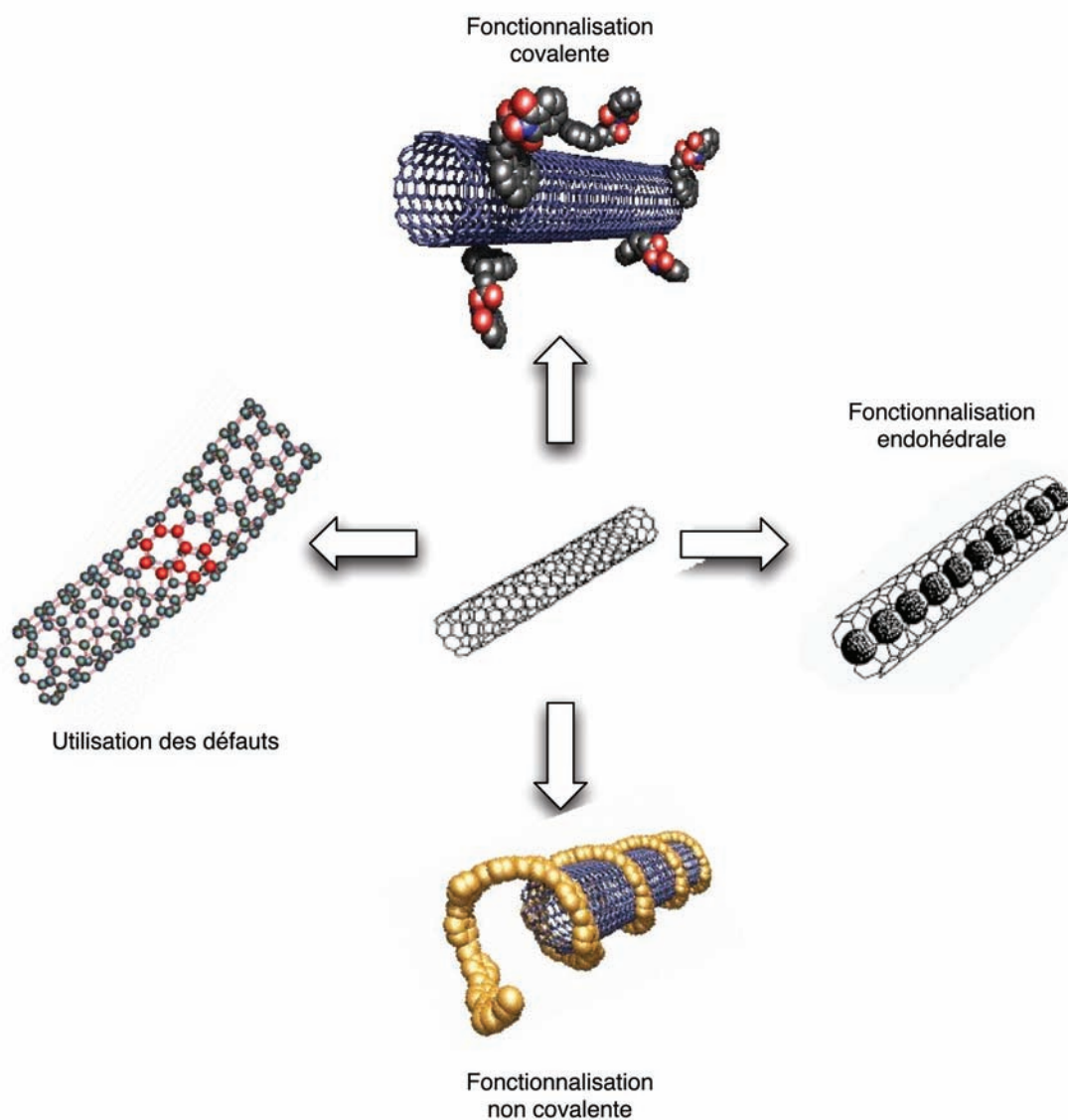


FIG. 1.7 – Schéma décrivant les différentes voies de fonctionnalisation des nanotubes de carbone.

– La fonctionnalisation covalente

Il s'agit de la création d'une liaison chimique covalente entre le réseau du nanotube et la molécule que l'on veut greffer à sa surface. Cette liaison peut être créée tout d'abord par fluoration des nanotubes de carbone [108, 109, 110, 111, 112, 113]. La fluoration, inspirée de ce qui avait été fait précédemment sur le graphite, est réalisée par la réaction à chaud avec un (ou des) gaz fluoré(s). Diverses études ont porté sur l'optimisation des conditions pour obtenir une densité maximale d'atomes de fluor sur la structure. Il a été montré que, à température ambiante, on n'obtient pas de liaison covalente entre un atome de fluor et le réseau carboné mais uniquement des composés d'intercalation. L'avantage principal de la fluoration des nanotubes est que les atomes de fluor peuvent ensuite être aisément substitués par réaction avec diverses classes de composés [108, 112, 113] (organolithiens, réactifs de Grignard, alcanolates, diamines, peroxydes). Ainsi, les nanotubes fluorés constituent un matériau de base pour adapter ensuite aisément la dérivatisation désirée des nanotubes. Enfin, on peut noter que la fonctionnalisation covalente des tubes réalisée par cette voie est réversible [112, 113] par chauffage des tubes fonctionnalisés sous air. Cette réversibilité permet notamment de déterminer le degré de fonctionnalisation par analyse thermogravimétrique (ATG).

Une autre approche de la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone est la réalisation de cycloadditions [2+1] sur le réseau graphitique à partir de carbènes [114, 115, 116] et de nitrènes [117, 118]. Le greffage est mis en place par la réaction de nanotubes précédemment solubilisés par dérivatisation des fonctions acides créées à la surface des tubes (voir section « utilisation des défauts ») avec le réactif de Seyferth $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$ qui permet de générer des carbènes dihalogénés de la forme $:\text{CCl}_2$. Ces carbènes se greffent à la surface des tubes comme décrit sur la figure 1.8.

Les nitrènes peuvent également être utilisés pour fonctionnaliser les nanotubes de façon covalente. Contrairement au cas de la fonctionnalisation par les carbènes, il n'est pas nécessaire d'utiliser des nanotubes préalablement solubilisés, la réaction à chaud d'un azoture sur une suspension ultrasoniquée de nanotubes de carbone natifs permet leur fonctionnalisation directe. La réaction de Diels-Alder [119] permet aussi de réaliser une cycloaddition [4+2] à la surface des tubes.

Enfin, la dernière méthode classiquement utilisée pour lier de façon covalente des molécules à la surface des tubes *via* une cycloaddition est l'utilisation d'ylures d'azométhine. Cette méthode, développée par l'équipe de Prato [120, 121] consiste en la cycloaddition 1,3-dipolaire d'ylures d'azométhine générés par la condensation d'un aldéhyde avec un acide α -aminé. Le greffage se fait sous forme d'un cycle pyrrolidine comme décrit sur la figure 1.8. Cette méthode est inspirée de ce qui avait été précédemment développé pour les fullérènes [122].

La fonctionnalisation covalente peut enfin être réalisée par l'addition de radicaux. Ceux-ci proviennent classiquement de sels de diazonium [123, 124, 125] ou de peroxydes [126, 127]. Dans le premier cas, la réduction d'un sel d'aryldiazonium crée un radical aryle qui va se lier de façon covalente à la surface du tube. Dans le second cas, un radical est généré à partir d'un peroxyde organique, ce qui permet de fixer

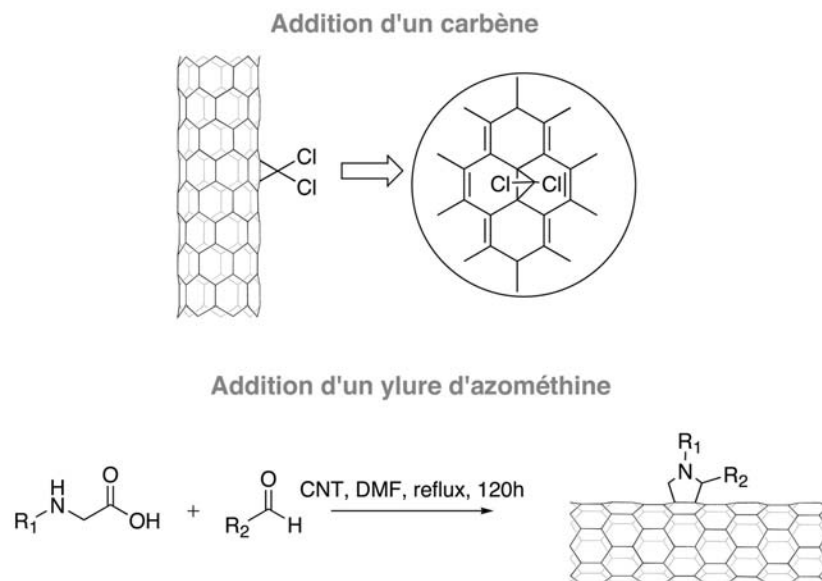


FIG. 1.8 – Exemples de cycloadditions : addition d'un carbène et d'un ylure d'azométhine à la surface des nanotubes de carbone

en une étape un groupement désiré sur un nanotube.

- L'utilisation des défauts présents à la surface des nanotubes pour la fonctionnalisation

Comme nous l'avons vu dans la partie concernant la purification des échantillons de nanotubes de carbone, une des étapes incontournable pour obtenir des échantillons de bonne qualité est l'oxydation des particules de catalyseur métallique résiduelles requises par la plupart des modes de synthèse. Celle-ci est généralement réalisée par agitation dans un acide. Malgré leur forte résistance à l'oxydation, les nanotubes présents au sein de l'échantillon traité sont aussi partiellement oxydés par l'exposition à l'acide. Ainsi sont générées à la surface des tubes et particulièrement au niveau des extrémités (riches en zones défectueuses) des fonctions oxygénées. Dans la mesure où la structure tubulaire est conservée malgré ces altérations du réseau, la création de ces points d'ancrage à la surface des tubes a été mise à profit pour leur fonctionnalisation. Ainsi, en modifiant les acides par réaction avec le chlorure de thionyle, on crée des fonctions chlorures d'acyle très réactives en surface, qui vont pouvoir être ensuite aisément dérivées. Cette technique a permis la fixation de molécules [128, 129] permettant la solubilisation des tubes dans divers milieux, mais aussi de molécules d'intérêt biologique [130, 131]. Ce dernier type de fonctionnalisation avec des molécules biologiques permet d'envisager la conception de senseurs.

– La fonctionnalisation non covalente

Il s'agit d'interactions entre des molécules et les nanotubes de carbone sans formation de liaisons covalentes. Le premier type de fonctionnalisation non covalente concerne l'interaction des nanotubes de carbone avec des polymères. Certains polymères ont une interaction favorisée avec les tubes ; il s'agit de polymères semi-conjugués qui s'organisent spontanément en une hélice dont le pas est compatible avec le diamètre des nanotubes. On obtient ainsi des nanotubes entourés d'une hélice de polymère [105, 106, 132, 133]. La solubilisation des nanotubes de carbone apportée par ces polymères est spécifique des structures tubulaires et a été utilisée pour séparer les nanotubes de carbone des impuretés non tubulaires présentes dans les échantillons bruts de synthèse.

De plus, l'insertion de nanotubes alignés au sein des polymères permet notamment de renforcer leurs propriétés mécaniques. Diverses équipes ont décrit et évalué les propriétés physiques de composites nanotubes/polyméthacrylate de méthyle et nanotubes/polystyrène [134, 135, 136].

Une seconde catégorie d'interactions non covalentes concerne des molécules d'intérêt biologique comme des protéines [137, 138]. Dans un cas, la structure du tube peut même servir de support à la cristallisation hélicoïdale de la protéine (streptavidine). Le nanotube de carbone peut également servir de support pour l'organisation de lipides en bagues qui, une fois réticulées, peuvent être séparées du tube et utilisées en tant que cavités hydrophobes [222].

La troisième catégorie correspond à l'interaction non covalente qui existe entre le réseau graphitique des nanotubes de carbone et les molécules aromatiques et polyaromatiques, appelée empilement aromatique ou π -stacking. Cette interaction est régulièrement mise à profit pour solubiliser les tubes [139] en empilant à leur surface des molécules polyaromatiques (anthracène, pyrène...) substituées par des groupements hydrophiles ou hydrophobes selon le milieu de solubilisation désiré. Les tubes de propriétés différentes peuvent également être séparés grâce à l'interaction préférentielle d'une molécule aromatique donnée avec un seul type de tubes [147, 152].

– La fonctionnalisation endohédrale

Il s'agit de l'encapsulation de molécules ou de cristaux à l'intérieur des nanotubes de carbone. Deux grandes classes peuvent être citées ; d'une part, l'encapsulation de fullérènes et la formation conséquente de *peapods* ou cosses de pois [140, 141] et d'autre part l'encapsulation de molécules biologiques. Ainsi, l'équipe de Hill a pu faire entrer et fixer diverses protéines à l'intérieur de nanotubes de carbone [142]. Ceci a permis d'imager en microscopie électronique en transmission haute résolution pour la première fois les protéines concernées, le nanotube de carbone agissant comme un « étui protecteur » des protéines vis-à-vis du faisceau d'électrons.

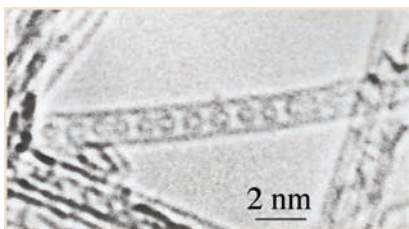


FIG. 1.9 – Image de MET de l’encapsulation de fullérènes à l’intérieur d’un nanotube de carbone monofeuillet (*peapod*) [141].

1.4.2 Fonctionnalisation des nanotubes de nitrure de bore

De même que pour les nanotubes de carbone, il existe différentes approches pour fonctionnaliser les nanotubes de nitrure de bore. La fonctionnalisation covalente des tubes paraît plus difficile que pour les nanotubes de carbone d’une part à cause de la difficulté pour réaliser des réactions de cycloadditions sur le réseau hexagonal BN par rapport au réseau graphitique. D’autre part, le nitrure de bore étant moins sensible à l’oxydation, il n’est pas possible de créer aussi « simplement » que pour les nanotubes de carbone des fonctions permettant un greffage covalent à la surface des tubes. C’est pourquoi, jusqu’à présent, la plupart des méthodes développées impliquent des fonctionnalisations non covalentes. Ces fonctionnalisations qui peuvent être classées en quatre catégories ont toutes été mises en œuvre sur des tubes multifeuillets.

- La fonctionnalisation endohédrale

L’équipe de Zettl est la seule à s’intéresser à cette voie de fonctionnalisation des tubes et a décrit d’une part l’encapsulation de cristaux d’halogénures de potassium [143] au sein des nanotubes de nitrure de bore, et d’autre part l’encapsulation de fullérènes [144]. La coalescence des fullérènes sous le faisceau électronique conduit à une structure composée d’un nanotube bifeuillet de nitrure de bore rempli d’un cœur carboné [140, 144]. Une image de MET de chaque type d’encapsulation est fournie sur la figure 1.10.

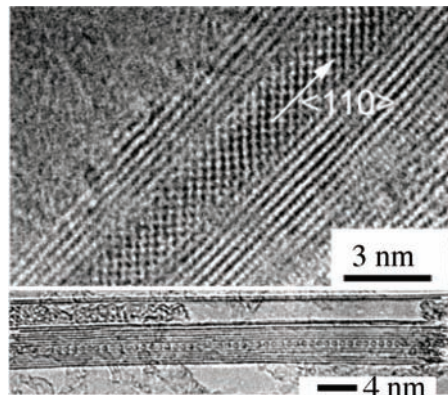


FIG. 1.10 – Images de MET de cristaux de KBr (partie haute) [143] et de fullérènes (partie basse) [144] encapsulés dans des nanotubes de nitrure de bore.

– L'interaction non covalente avec des molécules riches en électrons

Cette voie met en jeu le caractère lacunaire des atomes de bore présents dans les nanotubes de nitrure de bore. En effet, les atomes de bore sont déficients en électrons et vont donc avoir une affinité pour les molécules riches en électrons. Ce principe a d'abord été utilisé par l'équipe de Sun [145] pour solubiliser des nanotubes de nitrure de bore multifeuillets en milieu aqueux en les faisant interagir avec une chaîne polyéthylène glycol (PEG) doublement aminée aux extrémités. Le doublet de l'atome d'azote interagit avec la lacune électronique du bore et la chaîne polyoxygénée favorise la solubilisation des nanotubes dans l'eau.

Ensuite, l'équipe de Rao [146] a fait interagir différentes bases de Lewis (trialkylamines et trialkylphosphines) avec les nanotubes de nitrure de bore et a pu ainsi les solubiliser dans le toluène.

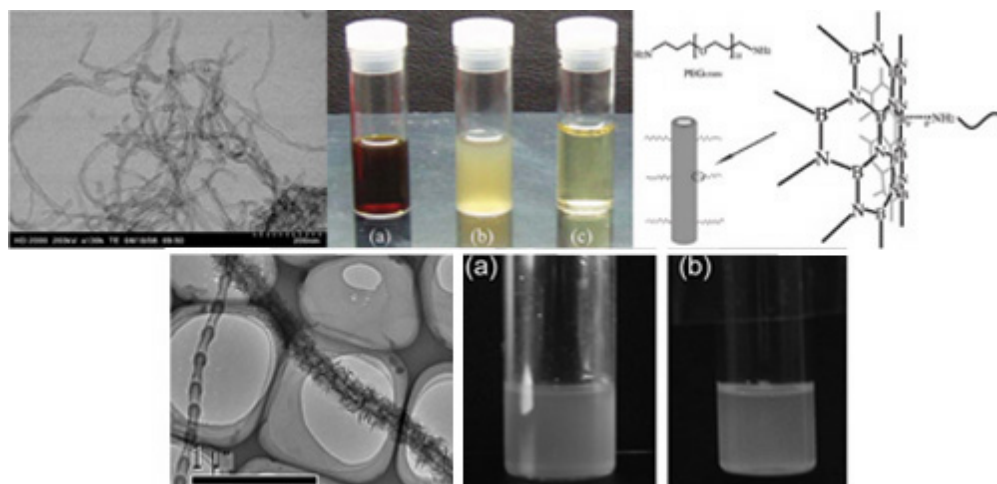


FIG. 1.11 – Partie haute : image de MET des nanotubes utilisés pour la solubilisation avec le PEG bis-aminé [145], photographie des solutions de nanotubes obtenues (a : après fonctionnalisation b : après dialyse de (a) c : après centrifugation de (b)) et schéma de principe de l'interaction. Partie basse : image de MET des nanotubes utilisés pour la solubilisation avec les amines et les phosphines [146], photographie des solutions de nanotubes obtenues (a : avec la trioctylamine b : avec la trioctylphosphine)

– L'interaction avec des polymères

Deux types d'interaction des nanotubes de nitrure de bore avec des polymères sont actuellement décrits dans la littérature. D'une part, l'utilisation du PmPV' a permis à l'équipe de Golberg de solubiliser ses nanotubes multifeuillets en milieu organique [147]. Cette solubilisation utilise la structure hélicoïdale du polymère pour enrober les tubes et constitue la première étape de la purification décrite à la section précédente. D'autre part, les nanotubes ont été couplés à divers polymères pour former des composites. On peut ainsi citer les polyanilines [148], le polyméthacrylate de méthyle [149] et le polystyrène [150, 149]. L'addition de nanotubes de nitrure de bore à ces polymères confère au composite des propriétés mécaniques (augmentation du module d'élasticité) et thermiques (amélioration de la résistance à l'oxydation et augmenta-

tion de la température de transition vitreuse) en gardant une bonne transparence.

– Fonctionnalisation covalente

Les nanotubes de nitrure de bore synthétisés par CVD peuvent présenter des groupements amines NH_2 pendants à leur surface. Ces fonctions azotées ont été mises à profit pour greffer des molécules à la surface par réaction avec un chlorure d'acyle [151]. Cette fonctionnalisation a permis la solubilisation des tubes en milieu organique. Cependant, l'existence ou non de fonctions amines en surface des tubes dépend du mode de synthèse utilisé, cette méthode n'est donc pas généralisable à l'ensemble des tubes.

Un autre groupe a pu créer à la surface de ses tubes des fonctions amines par irradiation par un plasma d'ammoniac [152]. Ces nanotubes aminés sont solubles dans le chloroforme.

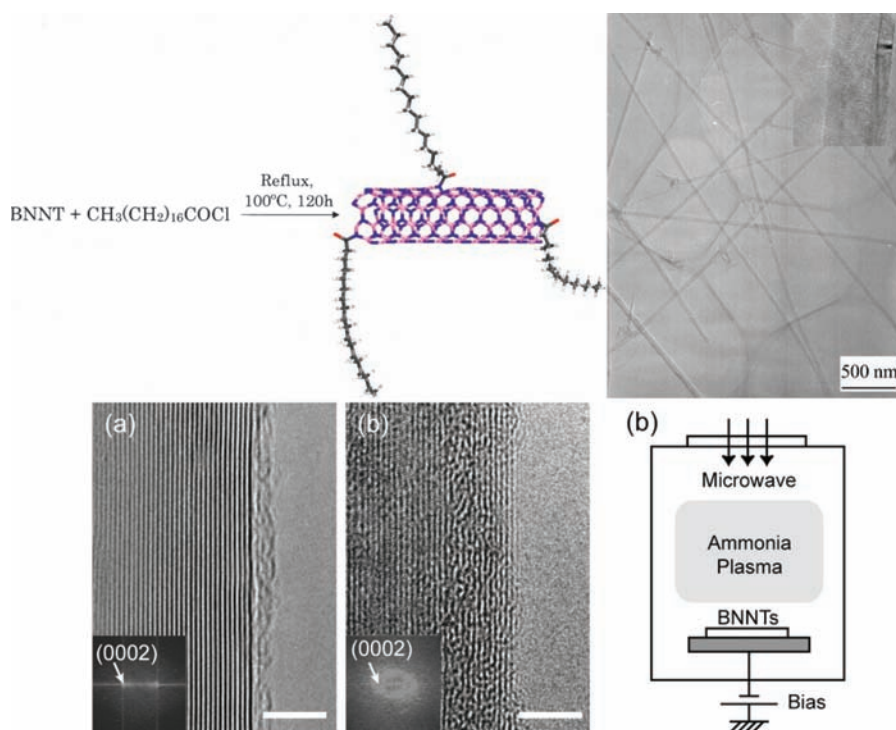


FIG. 1.12 – Partie haute : schéma de principe de l'interaction et image de MET des nanotubes fonctionnalisés *via* les liaisons amines pendants [151]. Partie basse : image de MET des nanotubes avant et après création des fonctions amines et schéma de montage de l'irradiation plasma [152].

Ces deux seules descriptions sont révélatrices de la difficulté qui existe à fonctionnaliser les nanotubes de nitrure de bore de façon covalente. La seule possibilité exploitée jusqu'à présent est d'utiliser des défauts de surface (fonctions amines) présents avec certains modes de synthèse, ou qui peuvent être créés par irradiation plasma. Les nanotubes de nitrure de bore sont moins adaptés à la fonctionnalisation covalente que les nanotubes de carbone pour lesquels la fonctionnalisation se fait par réaction sur les fonctions acides créées par

simple oxydation des tubes en milieu acide ou par addition directe sur le réseau hexagonal.

1.5 Conclusion

En conclusion, suite à la première synthèse de nanotubes de carbone en 1991 [1], de nombreuses voies impliquant aussi bien des mécanismes physiques que chimiques ont été développées pour synthétiser des nanotubes, d'abord de carbone, puis de nitrure de bore. Cependant, l'utilisation et la manipulation des nanotubes requièrent des échantillons de nanotubes exempts d'impuretés et parfois des nanotubes individualisés; des efforts importants ont été réalisés pour permettre la purification des échantillons et augmenter leur qualité. En ce qui concerne les nanotubes de carbone, les méthodes développées mettent souvent en jeu l'oxydation sélective des impuretés contenues dans les échantillons bruts de synthèse. A cause de leur synthèse plus récente (1995) et de leur haute résistance à l'oxydation, les échantillons de nanotubes de nitrure de bore n'ont pas encore donné lieu à des développements aussi vastes de techniques de purification. Seules deux techniques ont été récemment décrites [104, 107] pour la purification d'échantillons de nanotubes multi-feuillets. L'une met en jeu des étapes d'oxydation comme pour les nanotubes de carbone tandis que l'autre est fondée sur l'interaction qui existe entre les nanotubes et un polymère de structure hélicoïdale. De même, le domaine de la fonctionnalisation chimique des nanotubes - indispensable pour permettre la manipulation des nanotubes dans divers milieux - est largement étoffé pour les nanotubes de carbone et seulement en début de développement en ce qui concerne les nanotubes de nitrure de bore. Les différences physiques et structurales entre le carbone et le nitrure de bore ne permettent pas la transposition des méthodes de purification et fonctionnalisation chimique développées pour les nanotubes de carbone aux nanotubes de nitrure de bore.

Chapitre 2

Caractérisation des échantillons

La caractérisation des échantillons de nanotubes est souvent rendue difficile notamment par leur non solubilité dans les solvants usuels. Pour les nanotubes de carbone, les nombreuses études réalisées ont permis de déterminer des techniques d'analyse pertinentes pour connaître la nature du réseau ou l'efficacité de la purification ou de la fonctionnalisation chimique des échantillons. Les échantillons de nanotubes de nitrure de bore ont pour l'instant donné lieu à moins d'études que les nanotubes de carbone et, leurs propriétés physiques étant différentes de celles des nanotubes de carbone, il n'est souvent pas possible de simplement transposer une technique de caractérisation.

Cette partie présente les différentes techniques d'analyse qui ont été utilisées et développées dans ce travail pour caractériser les échantillons.

2.1 Microscopie électronique en transmission

A cause de leurs dimensions nanométriques, les nanotubes ne sont pas adaptés à une analyse par microscopie optique traditionnelle dont la résolution maximale est de l'ordre du micron. Ils nécessitent l'utilisation de la microscopie électronique en transmission (MET), à laquelle ils sont particulièrement adaptés non seulement par leur taille, mais aussi grâce à leur faible épaisseur et à leur stabilité sous le faisceau d'électrons.

Dans cette partie seront décrites les techniques de microscopie électronique en transmission qui ont été utilisées tout au long de ce travail de thèse : l'imagerie classique, la diffraction électronique et la spectroscopie de pertes d'énergie électroniques (EELS).

2.1.1 Microscopie électronique en transmission : généralités et instruments

Le microscope électronique en transmission (MET) fonctionne selon le principe d'un microscope optique : un faisceau de particules est observé après avoir traversé et interagi avec un échantillon. Pour le microscope optique, le faisceau incident est composé de photons et pour le MET d'électrons. L'utilisation d'un faisceau d'électrons conduit à l'utilisation au sein du MET de lentilles électromagnétiques (et non pas de lentilles traditionnelles comme pour le microscope optique) et d'un vide secondaire nécessaire à cause des interactions fortes entre les électrons et la matière. La figure 2.1 présente le schéma complet d'un MET.

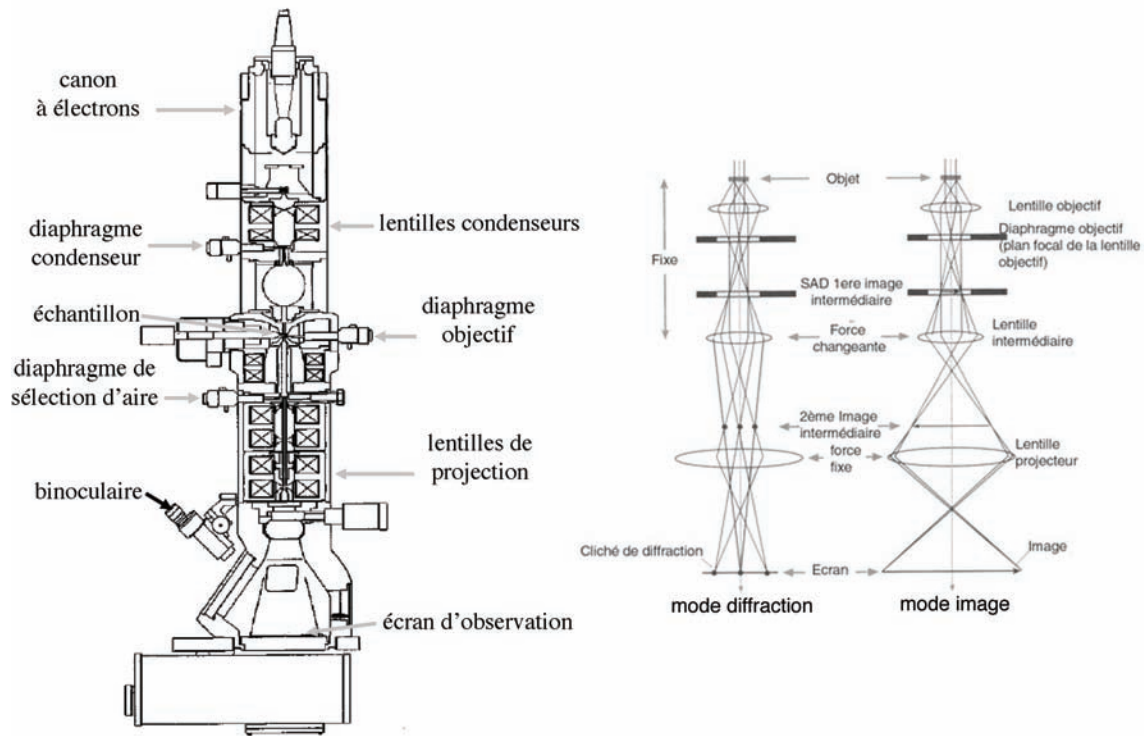


FIG. 2.1 – Coupe d'une colonne de microscopie électronique en transmission et principe de fonctionnement en modes image et diffraction

Le MET est composé de trois éléments principaux : la colonne électronique, le système de vide et les éléments électroniques (lentilles de focalisation et de déflexion du faisceau, générateur à haute tension d'électrons).

La formation d'une image suit les étapes suivantes :

- formation du faisceau d'électrons incident

La source d'électrons peut être un filament de LaB_6 qui émet des électrons par couplage d'un effet thermique (le cristal est chauffé à une température supérieure à 2000°C) et d'un effet électrique (une très haute tension est appliquée entre le filament et l'anode). Les électrons sont extraits du nuage qui entoure le filament et accélérés vers l'anode qu'ils traversent (l'anode est percée d'un trou) à grande vitesse. C'est le cas des microscopes qui ont été utilisés pour effectuer la majeure partie de ce travail de thèse. La source d'électrons peut également être un canon à émission de champ (FEG, Field Emission Gun) ; dans ce cas, les électrons sont extraits du filament par la force d'extraction qui existe entre le filament et l'anode (c'est le principe de l'émission de champ : effet tunnel). Le canon est alors constitué d'un petit cristal de tungstène en forme d'aiguille porté à une tension d'extraction importante (2 à 7 kV). Ce type de filament équipe les microscopes les plus récents et permet une brillance et une cohérence plus élevées.

- passage par les lentilles condenseurs

Les lentilles condenseurs situées un peu plus bas dans la colonne projettent l'image de la source sur l'échantillon. La combinaison du courant dans les lentilles conden-

seurs et de l'ouverture du diaphragme condenseur permettent de régler la zone et l'angle d'irradiation sur l'échantillon. Ils influencent également la cohérence du faisceau d'électrons. Deux paires de déflecteurs permettent ensuite de corriger l'astigmatisme du faisceau et de l'orienter perpendiculairement à la lentille objectif.

- passage par la lentille objectif

La lentille objectif est celle qui permet le premier grandissement de l'objet. L'ajustement manuel de la hauteur de l'échantillon dans la colonne permet de le positionner au plus près du plan focal objet, ce qui optimise le grandissement objectif. Les plans focaux image et objet sont globalement fixés dans la colonne, et au niveau de chacun d'entre eux est placé un diaphragme (diaphragmes de sélection d'aire et objectif respectivement).

- passage par les lentilles de projection

Ces dernières lentilles projettent sur l'écran d'observation finale le contenu soit du plan focal image (en mode image) de l'objectif soit de son plan focal objet (en mode diffraction). L'écran d'observation est un écran fluorescent sensible aux électrons. L'image peut ensuite être agrandie par un objectif binoculaire ou visualisée sur un écran télévisuel *via* une caméra. Le courant dans la lentille objectif permet de régler la mise au point finale de l'image après passage dans les lentilles de projection.

2.1.2 Le mode image et son application aux nanotubes

Le premier mode d'utilisation du MET est le mode image, qui permet de visualiser facilement le contenu d'un échantillon. Plaçons-nous dans le cas d'un réseau cristallin. Lors de l'arrivée du faisceau d'électrons sur le cristal, il y a interaction entre les électrons et la matière, ce qui entraîne la canalisation des électrons le long des colonnes atomiques. L'écran de visualisation sensible aux électrons du MET est positionné sous l'échantillon, les électrons qui l'impactent ont préalablement traversé l'échantillon. Du fait de la canalisation des électrons le long des colonnes atomiques, la densité électronique sur l'écran dépend de la densité atomique au niveau de l'échantillon traversé. L'image sur l'écran est une image projetée de la densité atomique présente dans l'échantillon. Son contraste dépend de la nature exacte de l'interaction électron - matière et du transfert de l'information par le système optique du microscope. Dans le cas d'atomes légers comme le carbone, le bore et l'azote, et pour des structures d'épaisseur inférieure à 10 nm, les conditions optimales du transfert conduisent à une inversion de contraste; ainsi, au niveau des zones de plus grande densité atomique, où l'on devrait retrouver un maximum de contraste (car on a une plus grande densité d'électrons), on a un contraste noir [210].

Puisque l'image sur l'écran est la projection de la densité atomique au sein de l'échantillon, un nanotube déposé sur une grille - donc perpendiculaire au faisceau d'électrons - apparaît sous la forme d'une succession de traits noirs parallèles correspondant à la projection de la partie du tube tangentielle au faisceau d'électrons. Ainsi, un nanotube monofeuillet sera imagé par deux traits noirs parallèles correspondant aux deux parois. Un nanotube multi-feuillet sera imagé par deux séries de traits noirs parallèles. La distance entre deux traits dans chaque série sera égale à la distance entre deux feuillets consécutifs dans le réseau lamellaire (graphite ou hBN), soit 3,44 Å. La figure 2.2 représente les images en MET de nanotubes monofeuillet (partie gauche) et multifeuillets comportant respectivement 5, 2 et 7 feuillets.

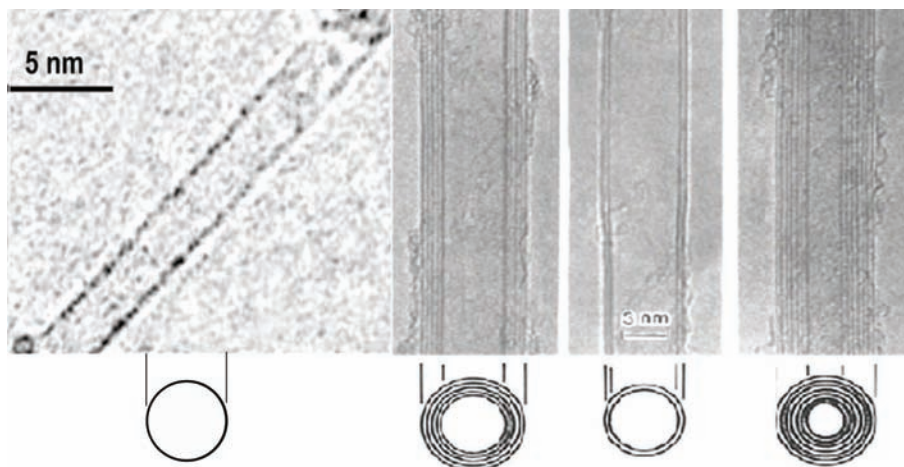


FIG. 2.2 – Images en MET de nanotubes monofeuillet et multifeuilllets.

La mise au point des images se fait en réglant la distance focale de la lentille objectif du MET. L'image est au point lorsque le trait noir est le plus fin possible.

2.1.3 La diffraction électronique et les expériences de champ sombre

Grâce au MET, il est possible d'observer l'image de la zone illuminée, mais aussi sa diffraction associée en changeant l'excitation de la lentille objectif de manière à imager sur l'écran soit le plan focal objet de la lentille où se situe le cliché de diffraction, soit le plan focal image de la lentille où se trouve l'image de l'objet. Les fonctionnements en modes image et diffraction sont représentés sur la figure 2.1.

Un diaphragme situé dans le plan focal image de la lentille objectif permet de sélectionner la partie de l'image sur laquelle on veut réaliser un diagramme de diffraction (diaphragme de sélection d'aire).

Si l'on sélectionne un faisceau diffracté particulier pour former l'image, on obtient un contraste dit « en champ sombre ». Les images en champ sombre permettent d'analyser plus facilement les zones de défauts existant dans des cristaux. En effet, si, pour un cristal, le faisceau est en conditions de diffraction, sur la majorité des zones, le faisceau est dévié et on a un contraste sombre. Cependant, au niveau d'un défaut, le faisceau va être dévié différemment et ne sera par conséquent pas exactement en conditions de diffraction. On aura un contraste clair de l'image au niveau des défauts.

2.1.4 La microscopie électronique analytique : EDS et spectroscopie de pertes d'énergie électroniques

En plus du caractère structural accessible *via* l'imagerie et la diffraction, la MET peut être utilisée pour identifier la nature des atomes présents dans un échantillon. En effet, lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, les électrons incidents de haute énergie peuvent transférer une partie de leur énergie primaire à l'échantillon en portant les atomes qui le constituent dans un état excité, les possibilités offertes étant régies par la structure électronique du matériau. Ainsi, en mesurant les pertes d'énergie subies par les électrons à la traversée de l'échantillon, on peut discriminer ceux qui ont interagi avec chacun des types d'atomes présents dans l'échantillon. C'est le principe de la **spectroscopie**

pie de pertes d'énergie électroniques ou EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Un spectre EELS est constitué d'une part d'une zone dite « de pertes proches » (quelques eV à quelques dizaines d'eV) dominée par un pic plus ou moins large correspondant à l'excitation collective de l'ensemble des électrons de valence du matériau et appelé pic de plasmon. D'autre part, la partie « haute énergie » du spectre est constituée d'une succession de discontinuités (seuils d'absorption) situées à des énergies caractéristiques des niveaux de cœur des atomes présents dans le matériau. Cette technique permet l'identification de quasiment tous les éléments depuis le lithium (seuil K à 55 eV) jusqu'à l'uranium (seuil O₄₅ à 105 eV). Un exemple de spectre haute énergie comportant les seuils du bore, de l'azote et du carbone est présenté sur la figure 2.3.

Les analyses d'EELS peuvent être réalisées en mode STEM (Scanning Tunneling Electron Microscopy). Ce mode permet d'utiliser une nanosonde de taille inférieure au nm pour balayer une zone sur laquelle on veut déterminer les positions des différents atomes. Un spectre est acquis en chaque point balayé par la sonde ; le balayage le long d'une direction donnée (zone unidimensionnelle) permet de créer un spectre ligne, empilement des spectres EELS acquis en chaque point de la ligne. De cette série de spectres peuvent être extraits des profils montrant l'évolution de la concentration en un type d'atome le long de la ligne. Enfin, la corrélation des spectres acquis en chaque point lors du balayage d'une zone bidimensionnelle permet de créer des cartographies révélant la concentration de chaque type d'atomes sur l'image de la structure étudiée.

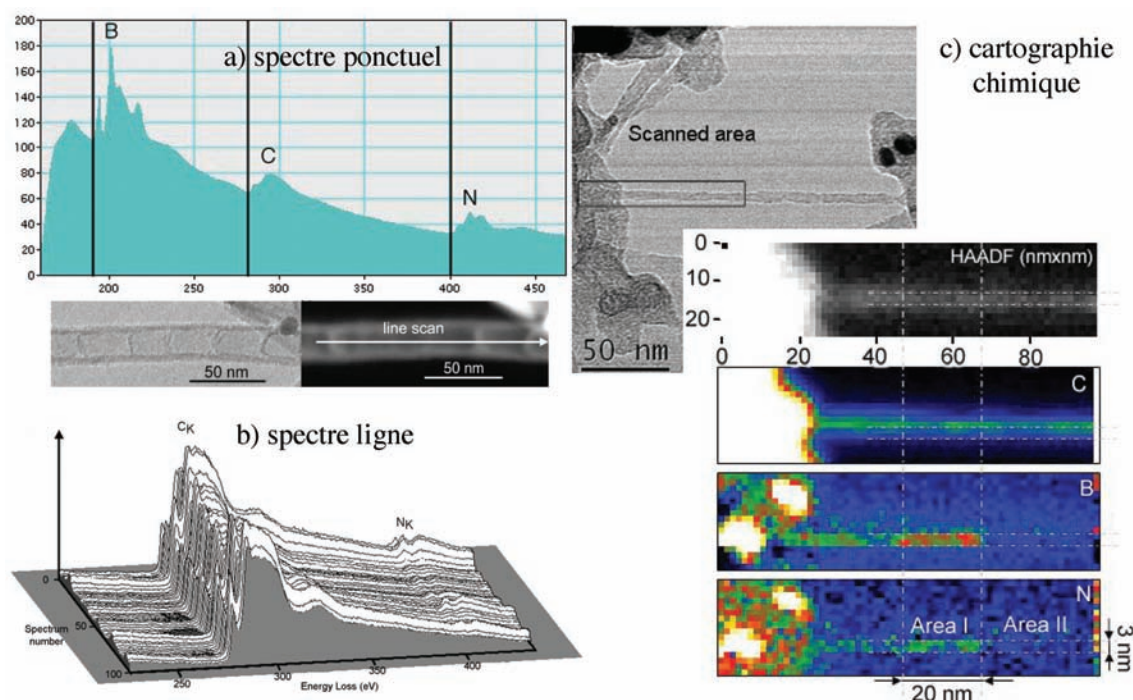


FIG. 2.3 – (a) Spectre ponctuel haute énergie d'EELS présentant les seuils de B, C et N (b) Spectre ligne réalisé en mode STEM d'un nanotube de carbone dopé azote multifeuillet (image M. Castignolles) (c) Cartographies chimiques du carbone, du bore et de l'azote réalisées en mode STEM d'un nanotube CBN comportant des domaines de carbone pur et des domaines mixtes C-BN (image S. Enouz-Védrenne).

D'autre part, une fois un trou créé dans la bande de valence par un électron de forte énergie, son temps de vie est limité car l'atome ne reste pas dans cet état excité. Le retour à l'état fondamental se fait par transition d'un électron initialement sur un niveau d'énergie supérieure vers le niveau inoccupé d'énergie inférieure, avec émission d'un photon dans le domaine X d'énergie égale à celle gagnée au cours de la transition électronique, donc caractéristique de l'atome considéré. C'est le principe de la **spectroscopie d'émission X** par spectroscopie de dispersion d'énergie ou EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), basée sur la mesure du courant résultant des paires électrons-trous créées par transfert d'énergie des photons absorbés dans une diode semiconductrice. Un spectre EDS est constitué d'une famille de lignes fines superposées à un fond continu relativement faible. Les raies proviennent de l'émission X caractéristique accompagnant des transitions électroniques entre deux orbitales de coeur atomique. Un exemple de spectre EDS présentant les pics du fer, du cuivre et du titane est présenté sur la figure 2.4.

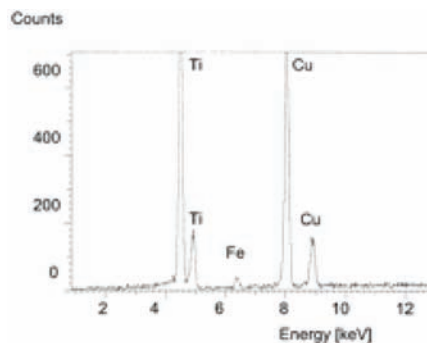


FIG. 2.4 – Spectre EDS présentant les seuils du fer, du cuivre et du titane.

La différence essentielle entre ces deux techniques est la nature des atomes à l'identification desquels elle est adaptée. En effet, la section efficace des atomes pour chaque technique va dépendre de son numéro atomique. Les échantillons contenant des atomes légers (B, C, N, O) seront particulièrement adaptés à une étude en EELS tandis que des échantillons composés d'atomes lourds (métaux) seront de très bons candidats pour une étude en EDS.

2.2 Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique de spectroscopie appliquée aux particules ou ensembles de particules atomiques qui ont un spin nucléaire non nul. Ainsi, la RMN du ^1H et du ^{13}C sont classiquement utilisées pour caractériser les molécules synthétisées en chimie organique. Cependant, le carbone et l'hydrogène ne sont pas les seuls atomes à posséder un isotope actif en RMN. En effet, le ^{11}B et le ^{15}N sont deux atomes de spin demi-entier (respectivement $3/2$ et $1/2$) et par conséquent susceptibles d'être examinés en RMN. Ces deux noyaux nous intéressent dans la mesure où ils sont constitutifs du nitrure de bore. Cependant, l'abondance naturelle de 0,36% du ^{15}N ne permet pas de réaliser des spectres RMN sans enrichissement préalable. L'isotope majoritaire de l'azote, ^{14}N , a pour sa part un spin entier (1) mais un moment quadrupolaire élevé qui ne facilite pas la spectroscopie RMN. Par contre, le ^{11}B a une abondance naturelle d'environ 80 % et un spin de $3/2$. C'est donc à la RMN de ce noyau que nous nous sommes intéressés. En

fonction du déplacement chimique et de la forme du signal de RMN, on peut obtenir des informations concernant l'environnement de l'atome considéré.

2.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman étudie des transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. L'effet Raman résulte de l'interaction entre les photons d'une source monochromatique et les molécules de l'échantillon. Environ un photon sur 10 000 sera diffusé de façon élastique (sans changement d'énergie) : c'est la **diffusion Rayleigh**.

Occasionnellement, un photon sera diffusé de façon inélastique (1 sur 100 000 000) avec une légère perte en énergie correspondant à une transition vibrationnelle. C'est la **diffusion Raman**. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, une source de lumière intense tel un LASER est nécessaire.

La spectroscopie Raman est complémentaire de la spectroscopie infrarouge. Toutes deux ont pour origine la vibration des liaisons entre atomes, qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. Certaines vibrations seront actives seulement en infrarouge, d'autres seulement en Raman, ou dans les deux ou ni en Raman ni en infrarouge.

2.3.1 Fondements de la diffusion Raman : approche élastique

L'électrodynamique classique peut être utilisée pour expliquer de façon intuitive la diffusion Raman. Son origine est due à la modification de la polarisabilité α de la molécule. Quand une onde électromagnétique arrive sur un matériau, elle va interagir avec le nuage électronique. Le champ électromagnétique de la radiation (onde plane $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$) va induire un moment dipolaire \mathbf{P} :

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega t \quad (2.1)$$

où α_0 est la polarisabilité de la molécule à l'équilibre. Elle mesure l'importance du déplacement des électrons de la molécule par rapport aux noyaux. Si la molécule vibre avec une fréquence Ω , sa polarisabilité est modifiée :

$$\mathbf{P} = (\alpha_0 + \alpha_1 \cos \Omega t) \mathbf{E}_0 \cos \omega t \quad (2.2)$$

ce qui devient

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega t + (\alpha_1 \mathbf{E}_0 / 2) [\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t] \quad (2.3)$$

en remplaçant simplement le produit de cosinus par sa forme développée.

On voit alors que le dipôle induit oscille à différentes fréquences : ω , $\omega + \Omega$, $\omega - \Omega$. Finalement, l'interaction entre l'onde et la matière génère trois composantes :

- une composante à ω : **diffusion Rayleigh**
- une composante à $\omega - \Omega$: **diffusion Raman Anti-Stokes**
- une composante à $\omega + \Omega$: **diffusion Raman Stokes**

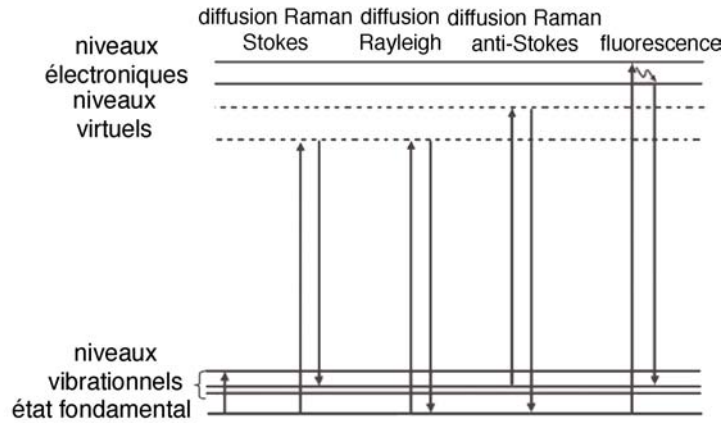


FIG. 2.5 – Interaction entre la radiation incidente et la matière : diffusions élastique, inélastique et fluorescence.

présentées sur la figure 2.5.

L'effet Raman conventionnel induit donc le passage d'un état électronique à un autre *via* des états intermédiaires virtuels. Quand l'énergie du photon incident ou diffusé coïncide avec l'énergie de transition de ces états intermédiaires, ceux-ci deviennent réels. Dans ce cas, l'intensité Raman diverge : c'est le **mode résonant**. Dans ces conditions, l'intensité des modes peut être exaltée jusqu'à un facteur 10^6 . Ce phénomène est explicité sur la figure 2.6.

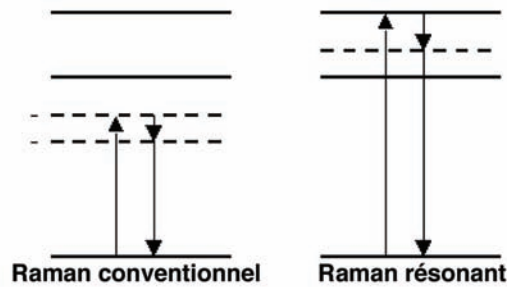


FIG. 2.6 – Schéma présentant les effets Raman conventionnel et résonant. Les lignes continues désignent des états électroniques réels et les lignes pointillées des états virtuels, c'est-à-dire qui ne sont pas des états propres du système.

2.3.2 La spectroscopie Raman et nos échantillons

Nanotubes de carbone

La spectroscopie Raman est un outil couramment utilisé pour l'étude des nanotubes de carbone. Dans ce cas, la spectroscopie Raman permet d'observer non plus les vibrations des atomes comme dans le cas d'une molécule, mais les vibrations du réseau hexagonal : les phonons.

La spectroscopie Raman des nanotubes de carbone peut se faire uniquement en mode résonant. Ce mode résonant est atteint lorsque l'énergie du LASER exciteur est exactement égale à une énergie de transition électronique E_{ii} des nanotubes. La densité d'états électroniques est composée d'une série de singularités dites de Van Hove encadrant le gap. Les énergies E_{ii} correspondent aux transitions entre ces singularités (voir figure 2.7). Pour un nanotube métallique, la densité d'états est non nulle au niveau du gap alors qu'elle l'est pour un nanotube semi-conducteur. La valeur des énergies de transition électroniques E_{ii} dépend des propriétés de chaque nanotube. En effet, la valeur du gap d'un nanotube dépend de son diamètre et de son hélicité ; de façon générale, les tubes semi-conducteurs présentent des gaps plus petits que les nanotubes métalliques à diamètre équivalent. Ainsi, le mode résonant est atteint pour des énergies différentes pour chaque type de nanotubes. Des spectres Raman peuvent donc être réalisés pour différentes longueurs d'onde d'excitation. Pour une longueur d'onde d'excitation donnée, les différents types de nanotubes ne répondront pas aux mêmes nombres d'ondes. Ainsi, la confrontation de spectres Raman acquis à différentes longueurs d'onde permet de déterminer la nature des nanotubes présents dans l'échantillon grâce au diagramme de Kataura (voir figure 2.7) [153]. Ce diagramme figure la relation entre le diamètre et les énergies E_{ii} pour les tubes métalliques et semi-conducteurs. Le modèle le plus communément utilisé pour le calcul de la densité d'états est un modèle de liaisons fortes utilisant une valeur paramétrée de l'énergie d'échange γ_0 .

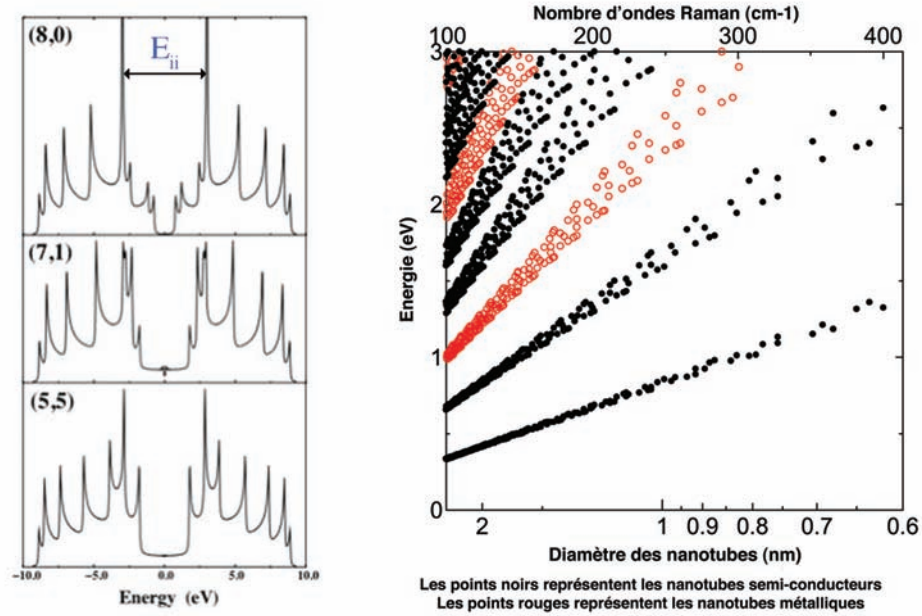


FIG. 2.7 – Partie gauche : densité d'états électroniques pour les tubes (5,5), (7,1) et (8,0). Les nanotubes (5,5) et (7,1) sont métalliques, le tube (8,0) est semi-conducteur à grand gap. (Jean-Christophe Charlier - http://www.pcpm.ucl.ac.be/themes/ELECTRONIC_NT.php). Partie droite : diagramme représentatif des transitions optiques autorisées en fonction du diamètre des nanotubes, ou diagramme de Kataura calculé avec $\gamma_0=2,9$ eV et $a_{C-C}=0,144$ nm (<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/maruyama/kataura/kataura.html>).

Le spectre Raman d'un échantillon de nanotubes de carbone présente trois composantes principales

- RBM : le mode de respiration radial

Le nombre d'ondes du mode de respiration radial est généralement situé entre 75 et 300 cm^{-1} et est inversement proportionnel au diamètre d du nanotube concerné :

$$\omega_r(\text{cm}^{-1}) = C/d \quad (2.4)$$

Le facteur de proportionnalité C est un facteur empirique dont la valeur dépend des modèles de structure électronique utilisés pour le calculer. Sa valeur est comprise entre 230 et 250 selon le modèle utilisé, avec d en nm. On pourra donc grâce à ce mode déterminer le diamètre des tubes présents dans un échantillon.

- Bande D

Cette bande dite de défauts correspond à un mode de vibration tangentiel et dépendra donc de la liaison C-C. Le nombre d'ondes de cette bande est situé aux alentours de 1330 à 1360 cm^{-1} lorsque l'on travaille dans le visible. L'intensité de la bande D augmente en fonction de la quantité de défauts présents dans le réseau graphène.

- Bande G

L'intensité de cette bande située vers 1580 cm^{-1} qui correspond à un mode tangentiel (donc dépend de la liaison C-C) dépend d'une part du diamètre des tubes et d'autre part de leurs propriétés électroniques (métalliques ou semi-conducteurs).

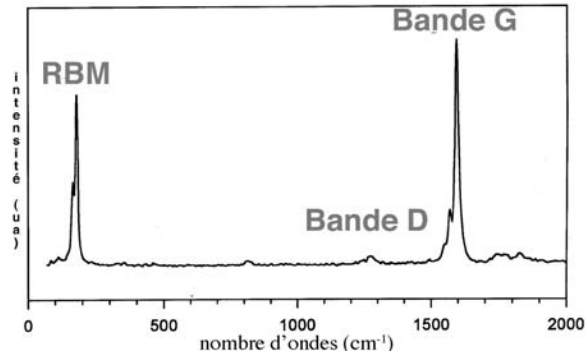


FIG. 2.8 – Spectre Raman d'un nanotube de carbone présentant les trois composantes principales.

La fonctionnalisation chimique des nanotubes de carbone influence le spectre Raman d'une part en augmentant l'intensité de la bande D, et d'autre part en diminuant celle du mode de respiration radial.

Nitrure de bore

Le nitrure de bore hexagonal, matériau constitutif des nanotubes de nitrure de bore, possède un signal caractéristique vers 1366 cm^{-1} en spectroscopie Raman décrit notamment par Nemanich et Eklund [154, 155], et qui correspond à un mode de vibration tangentiel du réseau.

Les nanotubes de nitrure de bore possèdent des modes de phonons comparables à ceux des nanotubes de carbone [211]. Cependant, les nanotubes de nitrure de bore sont des semi-conducteurs à grand gap de l'ordre de 5,5 à 6 eV, donc les énergies de transition E_{ii} sont

nettement plus grandes que pour les nanotubes de carbone. Ainsi, l'obtention de conditions résonantes pour lesquelles l'énergie du LASER est exactement égale à une énergie de transition nécessite de travailler à une longueur d'onde située dans l'UV. Il faut alors utiliser des LASERs émettant à une longueur d'onde inférieure ou égale à 200 nm. Cependant, ces longueurs d'onde sont incompatibles avec les optiques des spectromètres Raman ; les spectres qui ont pu être réalisés sur les échantillons l'ont été dans des conditions de pré-résonance, c'est-à-dire que l'on se rapproche au maximum des conditions de résonance avec des LASERs émettant à 229 ou 244 nm. La figure 2.9 présente les spectres obtenus par Arenal et Zettl [156, 157] pour respectivement des nanotubes monofeuillets et multifeuillets de nitrure de bore et les spectres correspondants du nitrure de bore hexagonal.

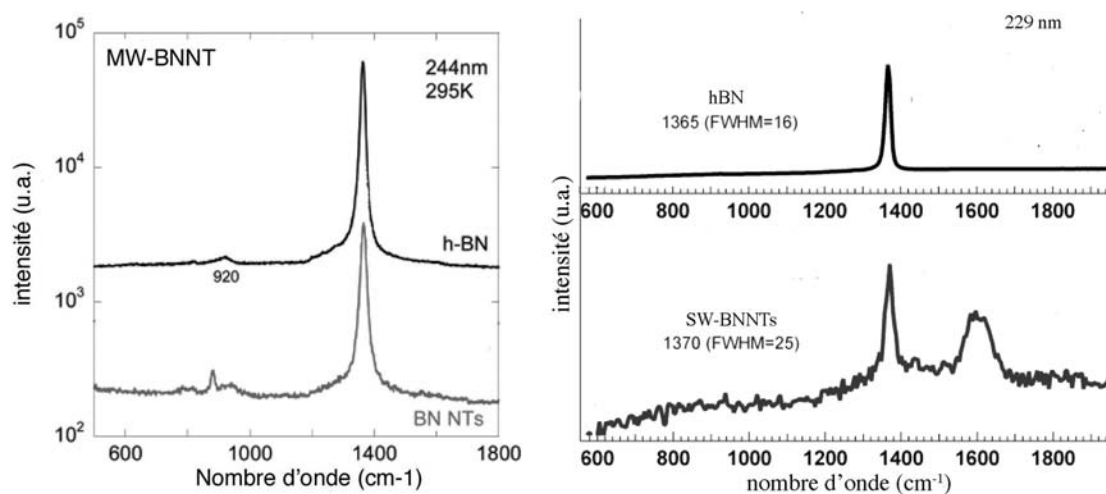


FIG. 2.9 – Spectres Raman obtenus pour des échantillons de nanotubes de nitrure de bore multifeuillets (MW-BNNT) [156] et monofeuillets (SW-BNNT) [157] et spectres correspondants du nitrure de bore hexagonal.

Ces travaux mettent en évidence que la spectrométrie Raman n'est pas particulièrement adaptée à l'étude des nanotubes de nitrure de bore alors qu'elle est un atout incontournable à l'étude des nanotubes de carbone. C'est pourquoi nous avons peu utilisé cette technique au cours de ce travail de thèse.

2.4 Spectroscopies d'absorption et de luminescence

Les spectroscopies d'absorption et de luminescence sont physiquement reliées. En effet, il s'agit de l'étude du rayonnement absorbé ou émis lors de l'excitation d'un échantillon. La spectroscopie d'absorption consiste ainsi à étudier en fonction de la longueur d'onde du rayonnement envoyé sur un échantillon l'intensité du rayonnement qui en ressort. Par différence, on accède aisément au rayonnement absorbé par l'échantillon.

La luminescence désigne une émission de photons sans chauffage. Lorsque l'excitation qui conduit à cette émission est réalisée par des photons, il s'agit de photoluminescence, et quand l'excitation est créée par un faisceau d'électrons il s'agit de cathodoluminescence. La photoluminescence inclut ainsi les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence. Les deux techniques de photoluminescence et de cathodoluminescence ont été utilisées pour caractériser certains de nos échantillons. La figure 2.10 résume la nature des rayonnements

étudiés en spectroscopie d'absorption et de photoluminescence.

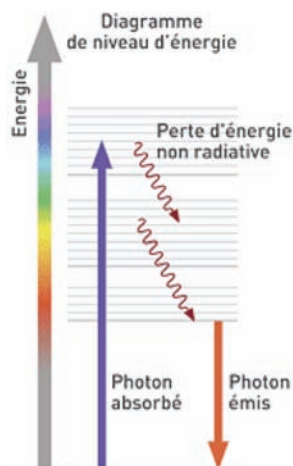


FIG. 2.10 – Principe de l'absorption et de la luminescence.

Absorption et luminescence des nanotubes de carbone

L'utilité de la spectroscopie d'absorption réalisée sur les échantillons de nanotubes de carbone est principalement basée sur l'existence de singularités dites de van Hove spécifiques aux tubes. Ces bandes correspondent à l'absorption des énergies égales aux énergies de transition électronique E_{ii} des nanotubes (voir figure 2.7). Leur énergie dépend par conséquent du gap des tubes présents dans l'échantillon, et donc de leur diamètre et de leurs propriétés électroniques. De plus, les singularités de van Hove sont sensibles à l'état de fonctionnalisation des nanotubes. Ainsi, la spectroscopie d'absorption peut être utilisée pour déterminer la nature des nanotubes de carbone présents dans un échantillon et leur sensibilité à une fonctionnalisation chimique.

La photoluminescence des nanotubes de carbone peut être observée pour des nanotubes isolés en suspension en milieu aqueux. De plus, la spectroscopie d'émission de photoluminescence (PLE) permet de déterminer les indices (n,m) des tubes responsables de l'émission. Enfin, la modification du réseau et donc la fonctionnalisation chimique des tubes va modifier la longueur d'onde d'émission des tubes. Ainsi, la photoluminescence est désormais utilisée pour caractériser des échantillons de nanotubes de carbone aussi bien bruts de synthèse que fonctionnalisés.

Absorption et luminescence du nitrure de bore

Au début de ce travail de thèse, malgré plusieurs études publiées par diverses équipes, aucune conclusion claire n'existait concernant les différentes composantes des spectres d'absorption UV et de luminescence des nanotubes de nitrure de bore et du nitrure de bore hexagonal.

Nous avons réalisé pendant ce travail de thèse une étude des spectres d'absorption des échantillons de nitrure de bore hexagonal et de nanotubes de nitrure de bore en étroite collaboration avec le travail réalisé par Mathieu Silly et Périne Jaffrennou (ONERA/DMPH)

concernant les spectres de photoluminescence et de cathodoluminescence [158, 159] des mêmes structures. Les résultats concernant la luminescence du hBN et des nanotubes de nitrure de bore, combinés à d'autres études récentes sur le sujet, ont permis de distinguer sur les spectres deux composantes principales :

- une bande vers 320 nm (3,9 eV) attribuée aux défauts intrinsèques de la structure (lacunes, impuretés)
- une bande vers 225 nm (5,5 eV) attribuée à des excitons associés au gap électronique

Ces valeurs correspondent au spectre du nitrure de bore hexagonal. Dans le cas des nanotubes de nitrure de bore multifeuillets, la bande excitonique est décalée vers le rouge d'environ 8 nm (190 meV). Les excitons résultent de fortes interactions coulombiennes entre l'électron excité et le trou créé dans la bande de valence. Les fortes énergies de liaison des excitons et leur faible délocalisation font que, dans les structures BN, on observe seulement les recombinaisons excitoniques et pas les transitions interbandes comme c'est le cas dans les semi-conducteurs classiques.

On retrouve les mêmes phénomènes en absorption. Les spectres présentent les deux mêmes bandes (une bande associée aux défauts intrinsèques et une bande associée aux excitons) que les spectres d'émission avec un Stokes-shift important de 40 nm (+0,5 eV) pour la bande de défauts qui se situe vers 280 nm (4,4 eV).

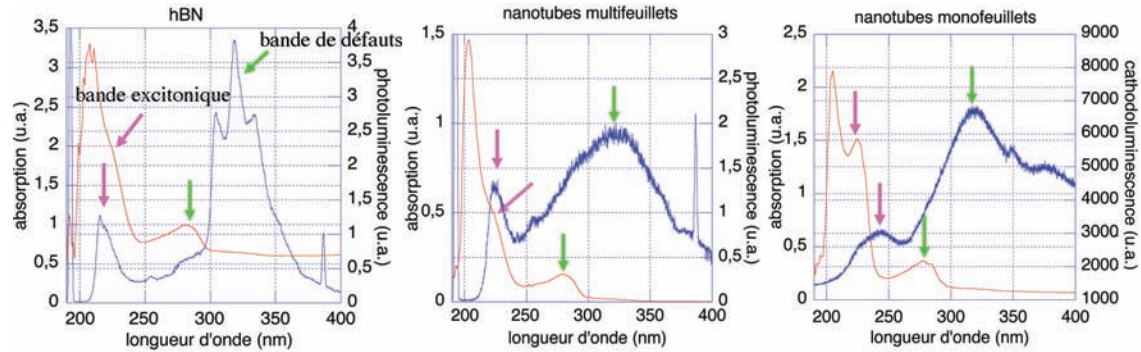


FIG. 2.11 – Superposition des spectres d'absorption et de luminescence réalisés sur des échantillons de hBN, de nanotubes multifeuillets de type Golberg et de nanotubes monofeuillets.

La figure 2.11 présente la superposition de spectres d'absorption (en rouge) et de luminescence (en bleu) acquis sur des échantillons de hBN, de nanotubes multifeuillets de type Golberg et de nanotubes monofeuillets. Les spectres d'absorption sont acquis sur des suspensions des poudres dans l'éthanol, avec un spectromètre VARIAN CARRY 50 Scan UV-Vis, à l'aide du logiciel Cary Win UV. Les spectres de luminescence des échantillons de hBN et des nanotubes multifeuillets sont des spectres de photoluminescence excités à 193 nm et à 300K sur des dépôts respectivement de hBN et de nanotubes multifeuillets de type Golberg. Le spectre de luminescence de l'échantillon de nanotubes monofeuillets est un spectre de cathodoluminescence acquis à 100K sur une zone de l'échantillon riche en nanotubes. Les flèches vertes identifient sur chaque spectre la bande associée aux défauts et les flèches roses la bande excitonique.

L'intensité de la bande à 280 nm du spectre d'absorption étant très sensible à la nature et la densité des défauts, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption pendant ce

travail pour caractériser les échantillons après les différentes étapes de purification et de fonctionnalisation chimique. Au préalable, une étude concernant l'évolution des spectres du hBN en suspension dans un solvant a été réalisée et ses résultats sont présentés dans l'annexe B (p.179). Les résultats de cette étude ont contribué à attribuer la nature de la bande de défauts et ont permis d'évaluer différents facteurs influençant son intensité.

2.5 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est le suivi de la masse d'un échantillon soumis à un chauffage sous atmosphère inerte ou oxydante. Un appareil d'ATG est principalement composé d'une balance, d'un four haute température et d'une arrivée de gaz comme décrit sur la figure 2.12.

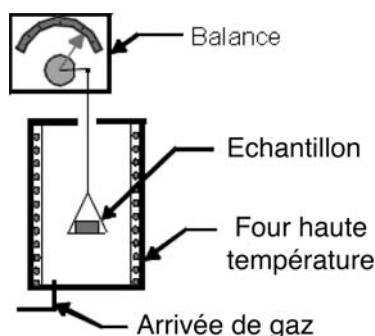


FIG. 2.12 – Schéma d'un appareil d'analyse thermogravimétrique.

Nous avons utilisé l'ATG dans ce travail pour étudier d'une part la nature des matériaux présents dans le brut de synthèse et d'autre part le comportement des échantillons de nanotubes de nitrure de bore à la chaleur. Ce type d'analyse est souvent utilisé pour caractériser la fonctionnalisation covalente de nanotubes car elle permet d'évaluer la proportion de groupes accrochés à la surface des nanotubes et donc le taux de fonctionnalisation des nanotubes. En effet, les molécules greffées de façon covalente à la surface des tubes vont se vaporiser à une température différente des molécules libres éventuellement présentes dans l'échantillon. Dans le cas de la fonctionnalisation non covalente, il est d'une part plus difficile d'éliminer les excès de molécule libre et d'autre part il y a peu de différence entre les températures de vaporisation des molécules libres et de celles adsorbées à la surface des tubes. C'est pourquoi nous n'avons pas utilisé l'ATG pour caractériser les fonctionnalisations (non covalentes) que nous avons réalisées sur les nanotubes de nitrure de bore.

2.6 Conclusion

En conclusion, la caractérisation des échantillons de nanotubes passe par l'utilisation de techniques spécifiques. La technique de choix est la microscopie électronique en transmission, parfaitement adaptée à la taille et à la morphologie des nanotubes. La plus grande partie des caractérisations de ce travail de thèse a été réalisée grâce à la microscopie électronique en transmission.

Les techniques de caractérisation optique (Raman, absorption, luminescence) sont appropriées pour l'étude d'échantillons de nanotubes de carbone. Les propriétés électroniques des nanotubes de nitrure de bore sont radicalement différentes de celles des nanotubes de carbone, leur réponse optique est par conséquent très différente. Ainsi, la spectroscopie Raman n'est pas adaptée à l'étude des nanotubes de nitrure de bore. Les études réalisées durant ce travail de thèse sur les spectres d'absorption et de luminescence ont permis de comprendre les différentes composantes des spectres et non de caractériser les échantillons de nitrure de bore.

D'autres techniques (ATG, RMN) ont permis d'obtenir ponctuellement des informations structurales sur certains échantillons.

Chapitre 3

Synthèse des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets et développement d'un procédé de purification des échantillons

3.1 Synthèse des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets

3.1.1 Dispositif expérimental

Les nanotubes de nitrure de bore monofeuillets sont synthétisés par vaporisation LASER continue d'une cible constituée d'un barreau d'une poudre de nitrure de bore hexagonal (hBN) pressée avec un liant d'oxyde de bore B_2O_3 . Le réacteur spécifique de vaporisation LASER est situé à l'ONERA à Palaiseau. La figure 3.1 présente une photographie et un schéma descriptif du réacteur.

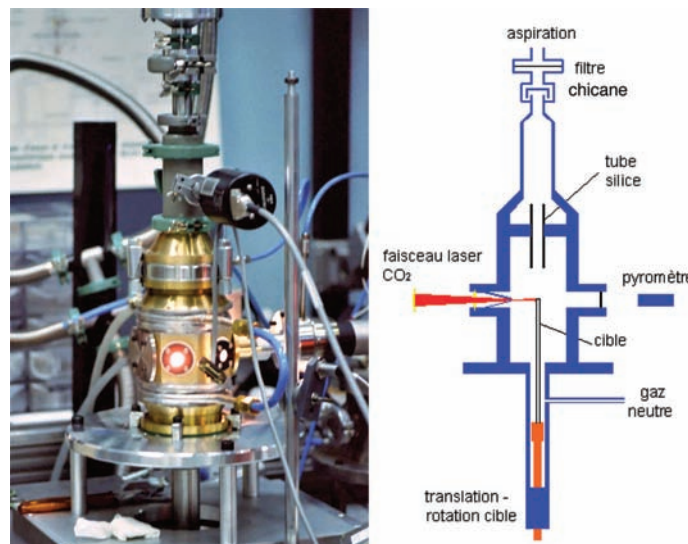


FIG. 3.1 – Photographie et schéma descriptif du réacteur de synthèse des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets

La chambre de vaporisation est un cylindre en laiton refroidi à l'eau de 220 mm de hauteur et 100 mm de diamètre. Le barreau (cible) est situé dans l'axe central de l'enceinte et un dispositif permet sa rotation et sa translation pour en assurer une utilisation maximale. Le LASER employé est un LASER continu CO₂ (10.6 μm), de puissance variable entre 100 et 1500 W. Un système de lentilles focalise le faisceau LASER sur la surface de la cible. Le système est pourvu d'un pyromètre optique (photodiode de Si) qui mesure la température à la surface de la cible et permet d'asservir la puissance du LASER de façon à conserver une température de vaporisation constante de 3200 à 3500K. Un gaz vecteur (azote) est inséré par le bas du réacteur et l'évacuation des gaz et des produits synthétisés se fait par un tube en silice de 20 mm de diamètre placé au-dessus de la cible. Celui-ci est connecté à la pompe par l'intermédiaire d'une chicane et d'un filtre.

A l'issue d'une synthèse (*ie* la vaporisation d'un barreau de nitrure de bore), des nanotubes peuvent être récoltés dans trois emplacements du réacteur : sur les parois, dans la chicane, et sur le filtre situé en haut de l'enceinte. Les échantillons contenant le plus de nanotubes sont ceux récupérés sur le filtre. Une masse totale de poudre de plus d'un gramme est récupérée après la vaporisation d'un barreau de masse initiale environ 13 grammes.

Le mécanisme de formation des tubes et des coques de nitrure de bore est expliqué sur la figure 3.2.

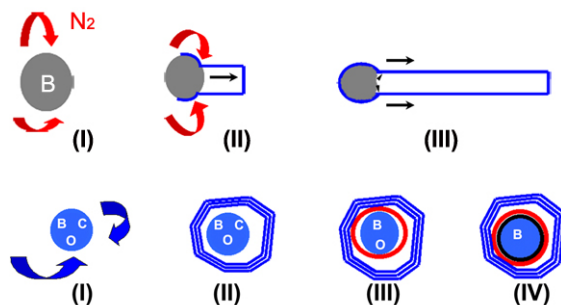


FIG. 3.2 – Mécanisme de formation des nanotubes et coques de nitrure de bore.

En ce qui concerne les tubes, le processus de formation est le suivant :

- I : formation de gouttelettes de bore issues de la décomposition du hBN et de l'oxyde borique de la cible
- II : réaction du bore de la goutte avec l'azote injecté dans la chambre ou provenant de la vaporisation du hBN et recombinaison en nitrure de bore
- III : incorporation d'azote au niveau de la goutte de bore qui permet la poursuite de la croissance du tube

En ce qui concerne les coques, les deux premières étapes sont similaires à celles observées pour la croissance des tubes, en prenant en compte une dissolution supplémentaire d'oxygène et éventuellement de carbone au sein de la goutte de bore. Les étapes III et IV correspondent à la ségrégation du carbone et de l'oxygène à des températures respectives de 2000K et 700K [212].

Au voisinage de la cible, le gaz vecteur chauffé joue le rôle d'un four local. La température au-dessus de la cible a été mesurée par DRASC (Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente) [213].

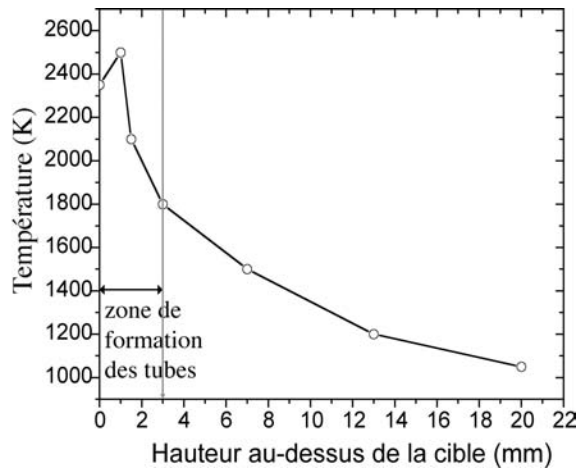


FIG. 3.3 – Température dans le réacteur en fonction de la distance à la cible

Le gradient de température au-dessus de la cible peut se diviser en deux zones principales (voir figure 3.1.1) :

- entre 0 et 3 mm, la température est comprise entre 2600 et 1800K. C’est dans cette zone que se forment les nanotubes.
- au-delà de 3 mm, la température est inférieure à 1800K. Dans cette zone, les particules de bore sont solidifiées et ne peuvent plus dissoudre d’azote, donc les nanotubes ne peuvent plus ni se former ni croître.

La zone de formation des nanotubes de nitrure de bore est spatialement très restreinte ; ceci explique que les nanotubes de nitrure de bore monofeuillets sont moins longs que les nanotubes de carbone monofeuillets synthétisés par le même mode de synthèse.

L’optimisation des conditions de synthèse qui a commencé pendant la thèse de Raúl Arenal [7] a permis de dégager les conditions suivantes qui ont été utilisées pour synthétiser les échantillons sur lesquels ce travail de thèse a été commencé :

- Préchauffage du barreau pendant 1h sous vide, avec flux d’azote à 3L/min, équivalant à une pression de 29 mbar environ. Pendant cette phase, le barreau tourne rapidement et est translaté avec une vitesse de 40 mm/min environ (réglage 25). La puissance LASER est de 200 W et la distance entre la lentille de focalisation et la paroi de l’enceinte est de 120 mm. Ce dégazage permet d’éliminer par vaporisation une partie de l’oxygène présent dans la cible.
- Vaporisation du barreau pendant environ 1h, sous pression de 1050 mbar et flux d’azote à 6L/min. Pendant cette phase, le barreau tourne à une vitesse plus réduite et est translaté avec une vitesse de 23 mm/min environ (réglage 14,2). La puissance LASER est de 1500 W et la distance entre la lentille de focalisation et la paroi de l’enceinte est de 85 mm.

Contrairement au graphite, le nitrure de bore hexagonal ne se sublime pas lorsqu’il est porté à haute température *via* l’impact du faisceau LASER, mais il se décompose (au-dessus de 2700 K) en azote gazeux et bore liquide qui finira par se vaporiser. Des mesures de fluorescence *in situ* ont permis d’apporter la preuve que le bore se vaporise bien que la température à la surface de la cible soit inférieure à la température de vaporisation du bore

[213]. L'oxyde de bore, liant contenu dans la cible, se vaporise également au-delà de 1860K, ce qui permet un apport supplémentaire en bore. Le bore gazeux, entraîné par le flux de gaz venant du bas du réacteur, se condense plus haut dans le réacteur où la température est moins élevée. La recombinaison du bore et de l'azote conduit à la formation de nanostructures de nitrure de bore dans ces échantillons redéposés.

3.1.2 Description des échantillons obtenus

Toutes les gouttelettes de bore formées par la vaporisation de la cible ne réagissent pas avec de l'azote et donc ne donnent pas naissance à des tubes. Certaines gouttelettes dissolvent de l'oxygène et pas de l'azote, elles conduisent à la formation de coques (voir figure 3.2). Les gouttelettes n'ayant réagi pendant la synthèse ni avec de l'oxygène ni avec de l'azote entrent, à l'ouverture du réacteur en fin de synthèse, en contact avec l'air ambiant et s'oxydent, formant de l'acide borique.

Les échantillons synthétisés au sein de notre laboratoire ne contiennent ainsi pas uniquement des nanotubes. On peut trouver au sein des échantillons bruts de synthèse :

- des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets (environ 80% des tubes) de 1 à 3 nm de diamètre et de longueur allant jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres
- quelques nanotubes de nitrure de bore bifeuillets (environ 20% des tubes)

Les nanotubes présents dans les échantillons se présentent soit isolés, soit sous forme de petits fagots de 2 à 10 tubes.

- des coques de nitrure de bore vides ou remplies de bore pur
- des plaquettes de nitrure de bore hexagonal, fragments de la cible n'ayant pas été vaporisés
- de l'acide borique

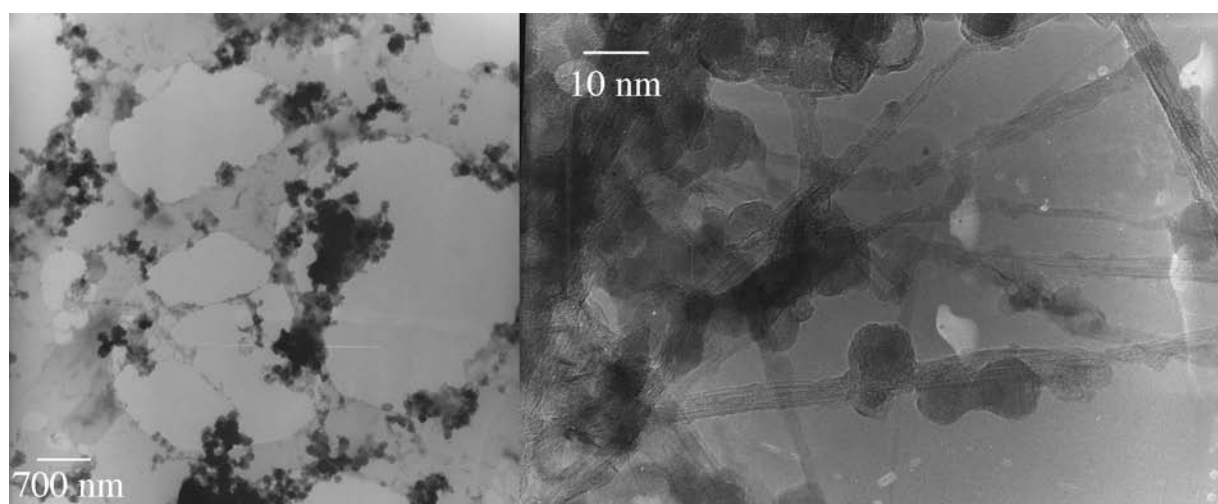


FIG. 3.4 – Images MET d'un échantillon brut de nanotubes de nitrure de bore : vue globale (partie gauche) et vue plus précise sur laquelle on peut identifier les différents composants (partie droite).

Des observations statistiques en MET ont permis d'évaluer la proportion de tubes au sein des échantillons à environ 40 à 60% des nanoobjets (voir figure 3.4). Des mesures de calo-

rimétrie différentielle réalisées dans le cadre de la thèse de Raúl Arenal [7] ont également permis d'estimer la quantité d'acide borique à environ 30 à 50 % en masse de l'échantillon. Les proportions relatives de tubes et de particules, ainsi que la nature et la taille des particules dépendent fortement d'une région à l'autre d'un même échantillon, et d'un échantillon à l'autre.

3.1.3 Amélioration de la qualité des échantillons de synthèse

Lors d'une campagne de synthèse de nouveaux échantillons en janvier 2006, une nouvelle optimisation des conditions de synthèse avec Jean-Lou Cochon (ONERA/DMPH) et Lionel Bresson (ONERA/LEM) a permis une nette réduction des fuites du réacteur et ainsi de la quantité d'oxygène présent dans le réacteur. Par ce biais, la formation des coques est défavorisée par rapport aux conditions précédentes.

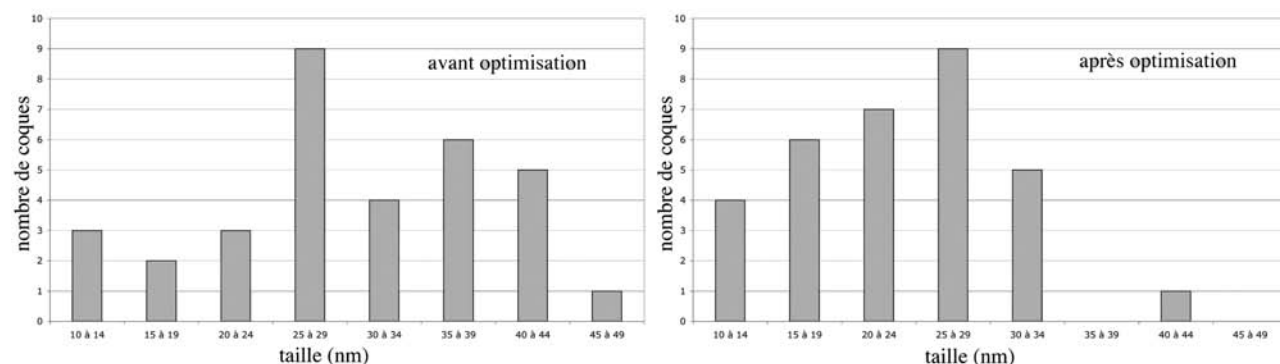


FIG. 3.5 – Taille des coques de nitrure de bore présentes dans les deux types d'échantillons.

Une statistique réalisée sur une soixantaine de coques a montré (voir figure 3.5) que le diamètre moyen des coques est de 25 nm pour ces nouveaux échantillons alors qu'il était de 30 nm sur les échantillons synthétisés avec les conditions précédentes. De plus, la répartition des tailles de coques est moins large pour ces nouveaux échantillons. De plus, la focalisation du faisceau LASER à la surface de la cible a été améliorée, ce qui a permis d'avoir une température plus élevée au niveau du barreau. L'augmentation de cette température permet d'élargir la zone spatiale dans laquelle les nanotubes se forment (voir figure 3.1.1) et ainsi avoir des tubes plus longs. De plus, l'élargissement de cette zone permet de diminuer la proportion de gouttelettes de bore ne réagissant ni avec de l'azote ni avec de l'oxygène et ainsi la quantité d'acide borique présente dans les échantillons bruts de synthèse. La figure 3.6 présente des images de MET d'échantillons bruts de synthèse avant et après optimisation des conditions.

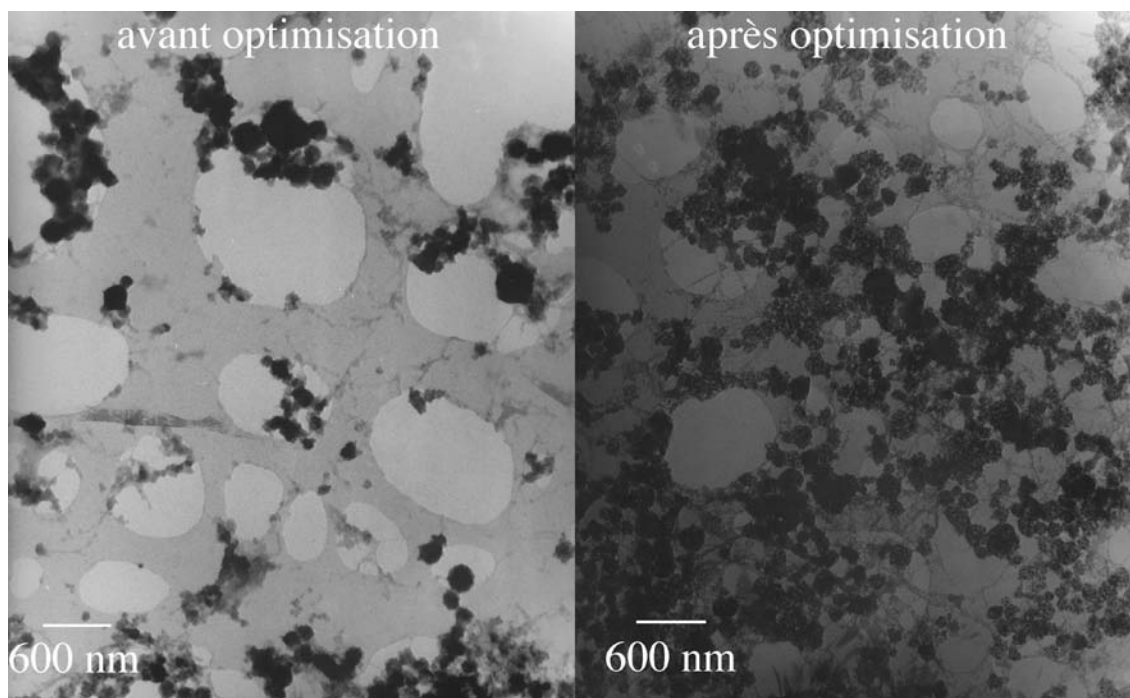


FIG. 3.6 – Images de MET des deux types d'échantillons.

En conclusion, ces deux améliorations ont permis l'obtention d'échantillons contenant une plus forte proportion de nanotubes, des plus petites coques et moins d'acide borique. Cette amélioration de qualité est un point positif mais elle aura une influence non négligeable sur l'application du procédé de purification à ces « nouveaux » échantillons, comme explicité dans la partie décrivant la purification (page 72).

3.2 Description des échantillons de nanotubes de nitrure de bore multifeuillets utilisés

L'essentiel de ce travail de thèse a porté sur les nanotubes de nitrure de bore monofeuillets synthétisés à l'ONERA par vaporisation LASER continue décrits ci-avant. Cependant, afin de valider les techniques que nous avons développées pour purifier et fonctionnaliser les nanotubes, elles ont également été appliquées à d'autres types d'échantillons contenant des nanotubes de nitrure de bore multifeuillets de différents types. Cette section décrit les différents échantillons de nanotubes de nitrure de bore multifeuillets que nous avons été amenés à utiliser pour généraliser nos approches.

3.2.1 Echantillons de Ying Chen (Australian National University, Australie)

Ces échantillons sont synthétisés par l'équipe de Ying Chen par une méthode de broyage mécanique (ball milling - voir la section sur les voies de synthèse des nanotubes) [46]. De même que les nanotubes monofeuillets, ces tubes sont obtenus en présence d'impuretés de nitrure de bore, essentiellement des petites plaquettes de nitrure de bore hexagonal et des fibres de diamètre de plusieurs centaines de nanomètres. Il existe également au sein de ces échantillons des particules de catalyseurs métalliques de fer (4,5%) et de chrome (0,7%).

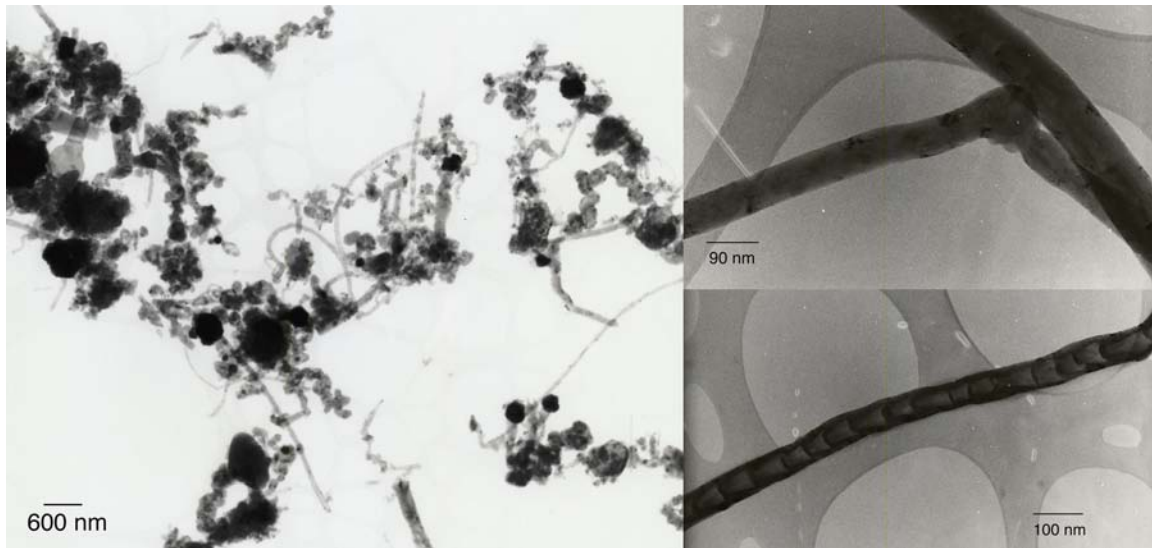


FIG. 3.7 – Images de MET d'un échantillon brut de nanotubes de nitrure de bore multifeuillets de type Chen : vue globale (partie gauche) et deux vues de tubes isolés (partie droite).

Les nanotubes contenus dans ces échantillons sont de trois types :

- des tubes cylindriques creux de diamètre 20 à 50 nm et de longueur 500 nm à plusieurs microns
- des tubes cylindriques remplis par du catalyseur de diamètre 50 à 80 nm et de longueur 500 nm à plusieurs microns

- des tubes de type bambou de diamètre 60 à 120 nm et de longueur supérieure à un micron

Un nanotube de type bambou présente une structure compartimentée due au mode de croissance du tube par saccades. Les images de MET de la figure 3.7 présentent d’une part l’allure globale d’un échantillon et d’autre part des tubes isolés de types rempli et bambou.

3.2.2 Echantillons de Dmitri Golberg (University of Tsukuba, Japon)

Ces échantillons sont de qualité nettement supérieure aux précédents et comportent essentiellement des nanotubes multifeuillets synthétisés par CVD [215] et purifiés par enroulement d’un polymère de structure hélicoïdale [104]. Les nanotubes contenus dans cet échantillon sont tous cylindriques creux, de diamètres compris entre 25 et 100 nm et de longueur de 2 à 5 microns. A la différence des tubes synthétisés par Chen et présentés dans le paragraphe précédents, les tubes de type Golberg sont très droits et très bien cristallisés comme l’attestent les zones noires visibles sur les parois. La figure 3.8 présente des images de MET de ces échantillons.

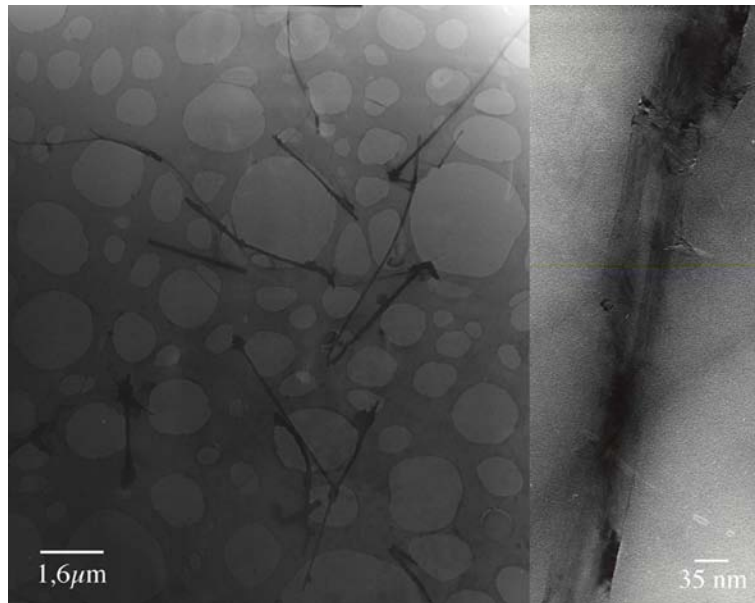


FIG. 3.8 – Images de MET d’un échantillon brut de nanotubes de nitrure de bore multifeuillets de type Golberg : vue globale (partie gauche) et vue précise d’un tube (partie droite).

3.3 Développement d'un procédé de purification des échantillons bruts de synthèse

L'utilisation et l'étude approfondie des propriétés des nanotubes de nitrure de bore nécessitent de disposer d'échantillons constitués essentiellement (idéalement uniquement) de nanotubes. En effet, ceci est d'autant plus important que les impuretés présentes au sein des échantillons bruts sont de structure chimique très voisine de celle des nanotubes et par conséquent leurs propriétés physiques mesurées à l'échelle macroscopique seront difficiles à décorrélérer de celles des tubes.

Dans la mesure où les nanotubes ne constituent qu'environ la moitié des objets présents dans les échantillons de nanotubes de nitrure de bore synthétisés à l'ONERA, il semble indispensable de développer un procédé de purification permettant d'enrichir les échantillons en tubes. Comme il a été expliqué dans le chapitre 2 (bibliographie), les procédés de purification qui ont pu être mis en place pour les échantillons de nanotubes de carbone sont essentiellement basés sur l'oxydation d'une partie des impuretés plus sensibles à l'oxydation que les tubes. Ce type de procédé ne peut être appliqué à nos échantillons car le nitrure de bore est (comparativement au carbone) peu sensible à l'oxydation. Nous avons par conséquent décidé d'utiliser une méthode plus « douce » pour purifier nos échantillons, ne mettant en jeu que des étapes de dispersion sélective par sonication, centrifugation et filtration ne risquant pas d'affecter la structure des tubes. Cette partie décrit l'élaboration d'un procédé de purification des échantillons de nanotubes de nitrure de bore monofeuillets. Afin de sélectionner les principales techniques à utiliser pour la purification, des essais préliminaires ont été réalisés concernant la réaction des échantillons bruts d'une part à la chaleur et d'autre part à la décantation dans divers solvants.

3.3.1 Essais préliminaires

Etude de la tenue des échantillons à la chaleur : ATG

En premier lieu, nous avons étudié la perte de masse d'un échantillon brut de nanotubes monofeuillets en fonction de la température qui lui est appliquée grâce à un équipement d'analyse thermogravimétrique (ATG). Cette étude a été réalisée avec Sylvie Châtain (CEA Saclay/DEN/DPC/SCP). Le but de cette étude était d'étudier le comportement des différentes composantes des échantillons à la chaleur.

Cette analyse a été réalisée avec un échantillon de synthèse issu de la chicane, donc de qualité moindre que les échantillons issus du filtre mais dont les impuretés sont identiques. On a réalisé un chauffage progressif de l'échantillon (10 °C par minute) de la température ambiante à 1000 °C, sous argon. A chaque pas de 200 °C, une partie de l'échantillon a été prélevée afin d'étudier par MET les effets du chauffage.

La courbe de variation de masse de l'échantillon en fonction de la température est présentée sur la figure 3.9.

On peut identifier sur cette courbe deux phases :

- de la température ambiante à 320 °C environ : dans cette zone, on voit une perte de masse importante qui correspond à la déshydratation de l'acide borique $B(OH)_3$ en oxyde borique B_2O_3 .
- de 320 à 1000 °C : dans cette zone, on voit une légère prise de masse de l'échantillon correspondant probablement à une légère oxydation des nanostructures borées due

aux traces d'air ou d'eau présentes dans le four.

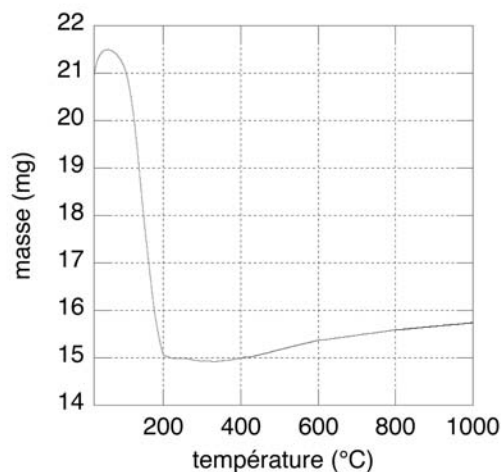


FIG. 3.9 – Courbe de variation de masse de l'échantillon en fonction de la température.

L'étude microscopique des prélèvements effectués après chaque pas de 200 °C a montré qu'aucune impureté n'était éliminée de l'échantillon par chauffage. En effet, au fur et à mesure du chauffage, on observe une agrégation des échantillons, mais jusqu'à 800 °C on peut encore distinguer les tubes (qui ne semblent pas spécialement affectés), les coques vides et remplies de bore, les fragments de hBN et en plus des amas noirs identifiés comme des cristaux d'oxyde borique issus de la déshydratation de l'acide borique qui, lui, était transparent en MET. Après chauffage à 1000 °C, l'agrégation trop importante ne permet plus de voir les tubes mais les impuretés sont toujours présentes. Des images des échantillons prélevés après chaque étape de chauffage sont présentées sur la figure 3.10.

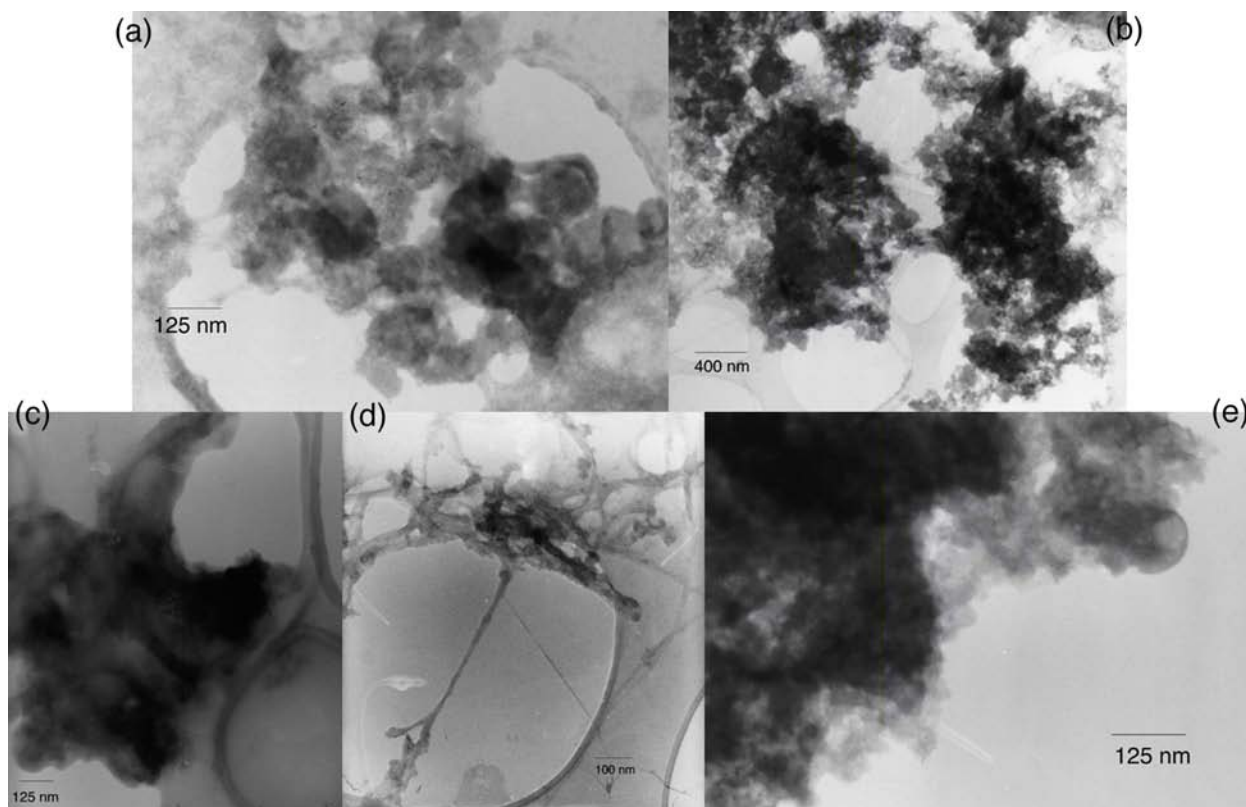


FIG. 3.10 – Images de MET des échantillons après chauffage à (a) : 200 °C (b) : 400 °C (c) : 600 °C (d) : 800 °C (e) : 1000 °C.

Etude de la décantation des échantillons dans divers solvants

Dans la mesure où le chauffage et l'oxydation ne sont pas adaptés à la purification de nos échantillons, nous avons cherché à développer une méthode de séparation fondée sur la dispersion sélective des tubes et/ou des impuretés dans un type de solvant. Notre première démarche a ainsi consisté en la suspension et la décantation des échantillons bruts dans divers solvants. Le premier critère de sélection a été la stabilité de la suspension à 48 h, c'est-à-dire que nous avons éliminé les solvants pour lesquels on n'observe macroscopiquement aucune coloration du surnageant, soit aucune solubilisation des tubes ou des impuretés. L'absence de nanostructures de nitrure de bore au sein des surnageants non colorés a été confirmée par des études en MET. Les différents essais réalisés et leurs résultats sont résumés dans le tableau 3.1.

Solvant	Stabilité		Solvant	Stabilité
dichlorométhane	non		tétrahydrofurane	non
chloroforme	oui		acétonitrile	oui
tétrachlorure de carbone	non		toluène	non
éther diéthylique	non		éthanol	oui

TAB. 3.1 – Tableau récapitulant les essais de suspension des échantillons bruts.

A l'issue de ces essais, trois solvants permettant une mise en suspension partielle des échantillons ont été sélectionnés : l'éthanol, le chloroforme et l'acétonitrile. Le surnageant et le culot de ces trois échantillons ont été séparés par centrifugation. La composition de chacun des échantillons a été déterminée par des observations en MET. Ainsi, on a pu mettre en évidence que le surnageant de centrifugation dans l'éthanol était l'échantillon contenant le plus de nanotubes. En effet, l'éthanol permet une dispersion partielle de l'échantillon brut, et la centrifugation permet la séparation des tubes isolés et des petits fagots qui restent en suspension par rapport aux plaquettes de hBN et aux amas de coques plus lourds qui tombent dans le culot. Une optimisation des paramètres de centrifugation a ensuite été nécessaire pour avoir des échantillons les plus riches possible en nanotubes.

3.3.2 Optimisation des paramètres de centrifugation

Après essai de différents temps et vitesses de centrifugation, l'enrichissement le plus important en nanotubes a été obtenu dans les conditions suivantes : centrifugation 15 minutes à 15000G d'une suspension de 50 à 60 mg de nanotubes bruts dans 25 mL d'éthanol. Le prélèvement du surnageant de centrifugation offre un échantillon très riche en tubes. La répétition de ce procédé en redispersant le culot de la première centrifugation dans l'éthanol et en le recentrifugeant à 15000G pendant 15 minutes permet d'obtenir un second surnageant de qualité comparable.

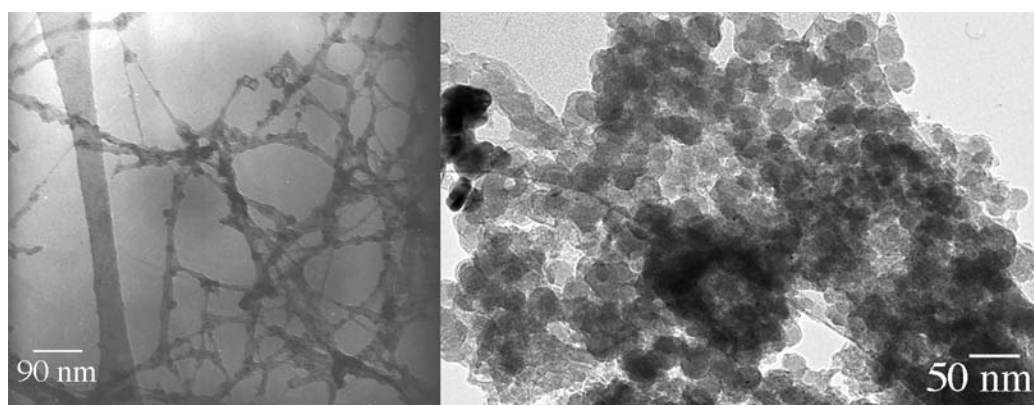


FIG. 3.11 – Images de MET des échantillons purifiés par centrifugation : échantillons enrichis en tubes (partie gauche) et en coques (partie droite).

Deux centrifugations ultérieures du culot redispersé dans l'éthanol à 5000G permettent d'isoler dans le surnageant des échantillons enrichis en coques de nitrure de bore. Ces échantillons contiennent un mélange de coques vides et de coques remplies de bore oxydé en surface mais sont exempts de nanotubes. La figure 3.11 présente des images de MET des échantillons issus de la purification enrichis respectivement en tubes et en coques [206].

Les échantillons enrichis en tubes ne contiennent pas uniquement des tubes. En effet, il reste également une proportion de coques, certes nettement inférieure à celle contenue dans le produit brut, mais non négligeable. Ces coques ont tendance à s'agglutiner le long des tubes. Cependant, comme des échantillons contenant uniquement des coques ont

également été obtenus, il est possible au niveau des caractérisations - notamment en optique - de décorrélérer le signal des coques de celui des tubes. Les images de MET réalisées sur les échantillons purifiés ont mis en évidence l'existence d'une « gaine amorphe » autour des tubes à l'issue du procédé de purification. L'analyse de la formation de cette gaine basée sur une étude microscopique est décrite un peu plus loin dans cette section (paragraphe 4.3.5).

3.3.3 Lavage de l'acide borique

Comme nous l'avons expliqué dans la section présentant la composition des échantillons bruts de synthèse, l'acide borique constitue une grande proportion massique des échantillons. Dans la mesure où les nanotubes sont contenus dans le surnageant des centrifugations de purification, l'acide borique qui est soluble dans l'éthanol est toujours présent dans les échantillons purifiés de tubes et de coques. Le solvant permettant la meilleure solubilisation de l'acide borique étant l'eau chaude (solubilité de l'acide borique : 1g/18 mL d'eau froide, 1g/4 mL d'eau bouillante, 1g/18 mL d'éthanol froid, 1g/6 mL d'éthanol bouillant), la seconde étape de ce procédé de purification est le lavage de l'acide borique à l'eau chaude. Les échantillons purifiés sont suspendus dans 25 mL d'eau à 70 à 80 °C puis filtrés sur un filtre adapté de porosité 0,45 μm . Les échantillons exempts d'acide borique sont récupérés sur le filtre.

Le contrôle de l'élimination de l'acide borique est réalisé par RMN ^{11}B liquide des échantillons brut et lavé dans l'eau deutérée dans laquelle l'acide borique est soluble. En effet, l'acide borique possède un signal spécifique constitué d'un singulet vers 20 ppm (référence $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ à 0 ppm). Les spectres des deux échantillons pur et lavé sont présentés sur la figure 3.12.

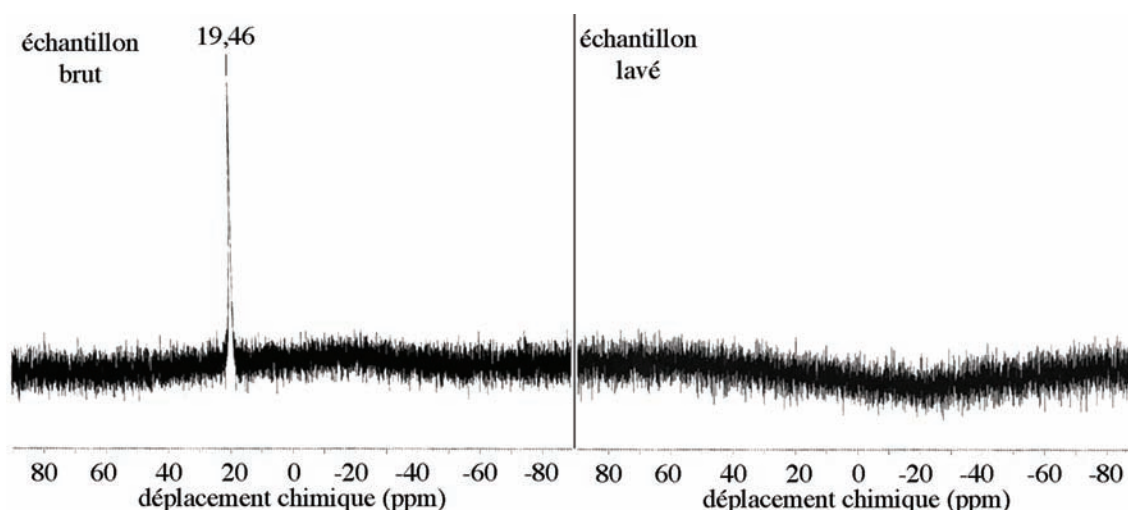


FIG. 3.12 – Spectres RMN ^{11}B des échantillons avant et après lavage de l'acide borique réalisés dans les mêmes conditions.

D'autre part, après lavage, on a disparition sur le profil d'ATG de la première phase de perte de masse qui correspondait à la déshydratation de l'acide borique en oxyde borique (voir figure 3.13). Cette étude ATG a été réalisée avec Julien Glory (CEA Saclay/DSM/DRECAM/SPAM).

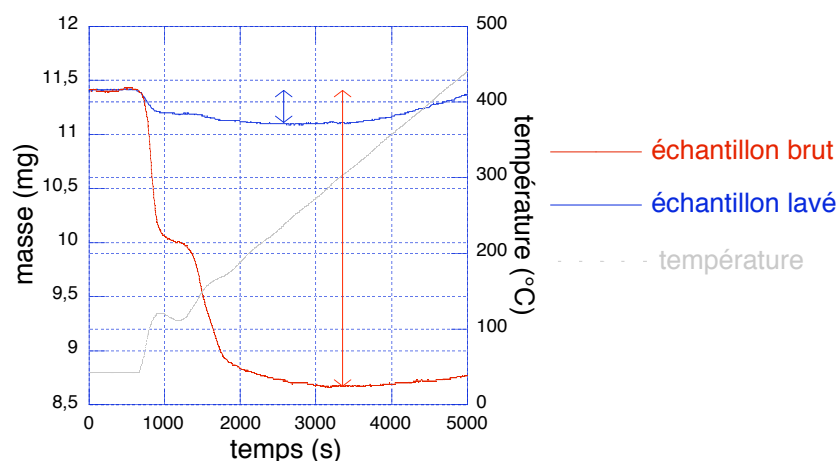


FIG. 3.13 – Profils d'ATG d'un échantillon de nanotubes bruts (courbe rouge) et d'un échantillon de nanotubes lavé de l'acide borique (courbe bleue). Les fluctuations de la perte de masse pour une température inférieure à 200 °C sont dues à des fluctuations de la température. Les flèches rouge et bleue correspondent aux pertes de masses respectives des échantillons brut et lavé.

Enfin, l'efficacité du lavage peut également être contrôlée par spectroscopie Raman. En effet, la composante principale des spectres Raman à 514,5 nm des échantillons de nanotubes de nitrure de bore monofeuillets est le pic de l'acide borique situé à 880 nm (voir figure 3.14). La disparition de ce pic sur les spectres réalisés sur différentes zones d'échantillons après lavage de l'acide borique démontre l'efficacité du lavage.

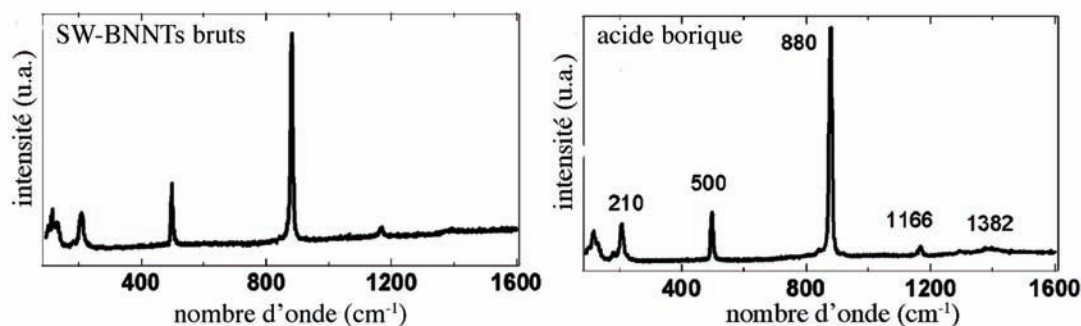


FIG. 3.14 – Spectres Raman réalisés à 514,5 nm sur des échantillons de nanotubes de nitrure de bore monofeuillets bruts et de poudre d'acide borique (spectres R. Arenal).

Nous avons par conséquent développé un procédé de purification en deux étapes (centrifugation / lavage), permettant d'isoler deux types d'échantillons enrichis respectivement

en nanotubes et en coques et lavés de l'acide borique. Un schéma global de ce procédé est présenté sur la figure 3.15. Le rendement du procédé de purification en tubes est d'environ 1% puisqu'à partir de 100 mg d'échantillon de départ on récupère sur le filtre une masse voisine de 1 mg. Cette valeur est comparable aux rendements obtenus pour les techniques de purification des échantillons de nanotubes de carbone. De plus, notre méthode présente l'avantage d'isoler également des échantillons de coques de nitrure de bore purs dont la masse est voisine de 2 à 3 mg, et donc le rendement global en nanostructures de nitrure de bore isolées est de l'ordre de 3 à 4 %.

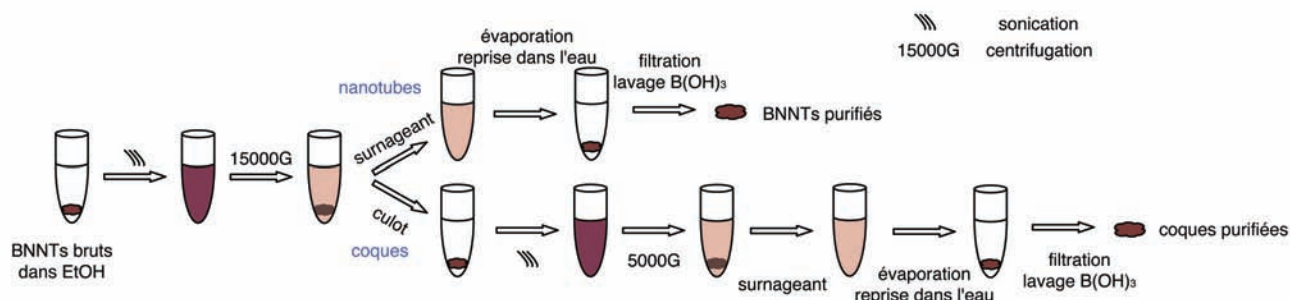


FIG. 3.15 – Schéma global du procédé de purification.

3.3.4 Application aux « nouveaux » échantillons

A la suite de la campagne de janvier 2006 ayant donné lieu à une optimisation des conditions de synthèse des nanotubes, nous avons voulu appliquer le procédé de purification dont l'élaboration est décrite ci-avant aux nouveaux échantillons. Cependant, son application directe produit des échantillons non pas riches en tubes mais comportant un mélange de tubes et de coques libres (c'est-à-dire non agglomérées le long des tubes) en proportion 1 : 1 environ. En effet, la purification par centrifugation est basée sur le fait que la majeure partie des coques présentes dans l'échantillon brut sont agrégées en amas lourds qui vont tomber dans le culot alors que les nanotubes isolés ou en petits faisceaux plus légers vont rester dans le surnageant. Or, l'optimisation des conditions de synthèse a permis de produire des échantillons dont les amas d'impuretés sont moins agrégés (donc moins lourds), et par conséquent la centrifugation à 15000G n'est plus suffisante pour séparer les tubes des amas de coques. L'augmentation du temps de centrifugation ne permettant pas d'améliorer la situation, nous avons pu pallier ce défaut en augmentant la vitesse de centrifugation à 25000G au lieu de 15000G. Le surnageant de centrifugation est alors enrichi uniquement en tubes, les coques libres se retrouvant dans le culot. Des images de MET des échantillons purifiés à 15000 et 25000G sont présentées sur la figure 3.16.

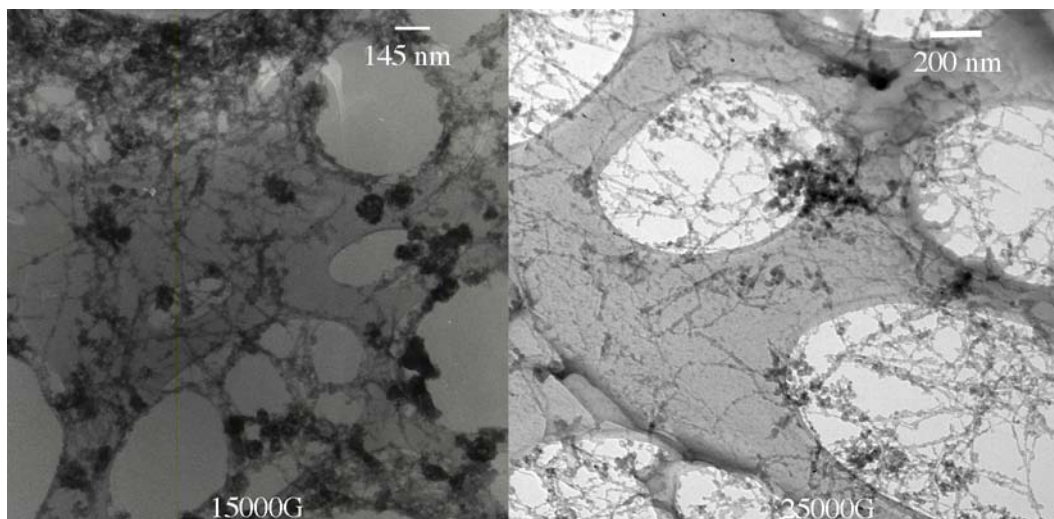


FIG. 3.16 – Images de MET des nouveaux échantillons purifiés à 15000 et 25000G.

3.3.5 Etude du « gainage » des tubes en cours de purification

L'un des inconvénients du procédé de purification décrit ci-dessus est l'apparition d'une gaine amorphe autour des nanotubes monofeuillets purifiés. Afin de déterminer la nature et la raison de l'apparition de cette gaine amorphe, une étude microscopique détaillée a été réalisée à chaque étape de la purification. Les images correspondantes sont présentées sur la figure 3.17.

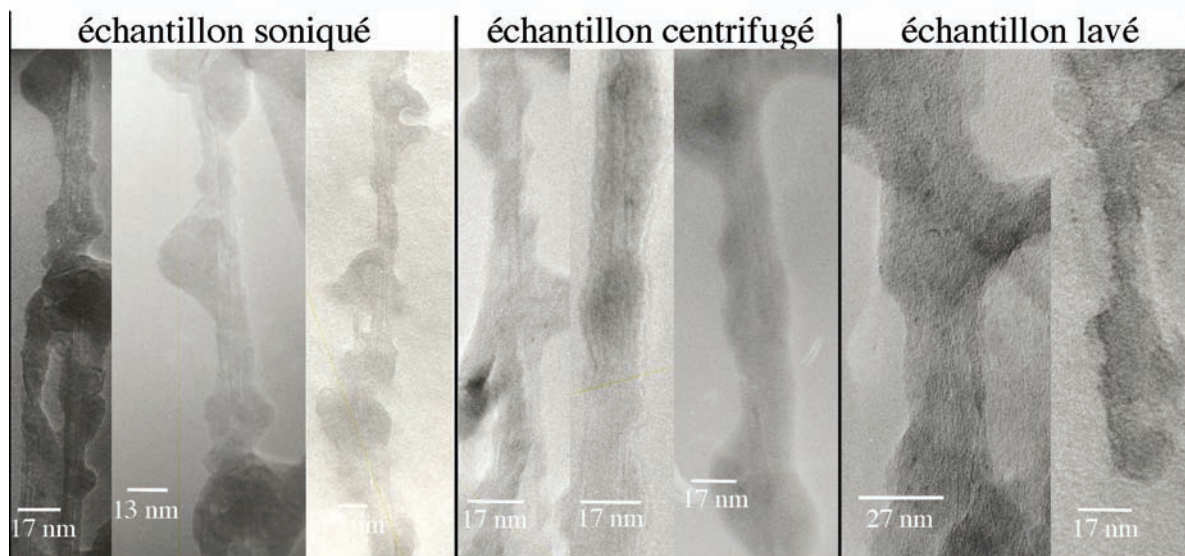


FIG. 3.17 – Images de MET de l'accumulation d'amorphe autour des tubes au fur et à mesure de la purification.

Cette étude a montré que l'amorphe qui existe autour des tubes en fin de purification s'accumule au fur et à mesure des différentes étapes du procédé de purification.

Par conséquent, il ne s'agit pas d'une amorphisation des tubes mais de l'accumulation d'amorphe qui était présent dans l'échantillon depuis le départ et que les étapes de sonication, et surtout de centrifugation et de filtration ont accumulé autour des tubes. L'hypothèse la plus probable est qu'il s'agit de nitrure de bore amorphe. Différentes techniques ont été utilisées pour essayer d'enlever cet amorphe, sonication forte des échantillons, lavage acide en cours de purification, mais aucune n'a permis de résoudre ce problème. Par ailleurs, lors de la dernière étape de purification, c'est-à-dire le lavage de l'acide borique, la filtration rend les nanostructures très agrégées.

3.3.6 Application aux nanotubes multifeuillets de type Chen

Application directe de notre procédé

Afin de valoriser notre procédé de purification, et étant donné la quantité d'impuretés présentes dans les échantillons de nanotubes multifeuillets de type Chen (voir le paragraphe consacré aux différents échantillons), nous avons appliqué notre procédé à la purification de ces échantillons. Ainsi, les nanotubes multifeuillets ont été dispersés dans l'éthanol et centrifugés à 25000G. L'échantillon de départ ne contenant pas d'acide borique, la seule étape de centrifugation est suffisante. La figure 3.18 présente des images de MET des échantillons obtenus.

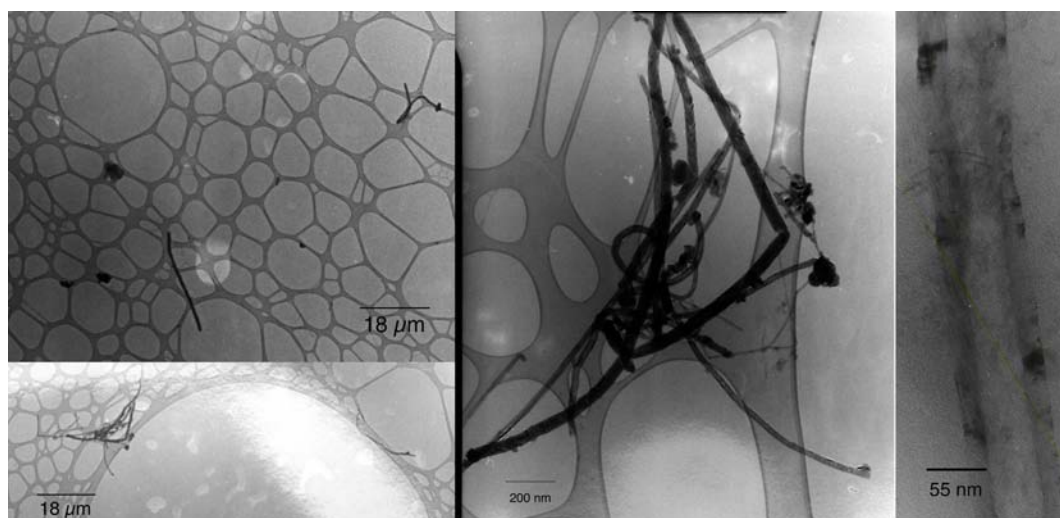


FIG. 3.18 – Images de MET des échantillons de nanotubes multifeuillets de type Chen après purification.

Les fractions surnageantes contiennent une très forte densité de nanotubes, toutes les impuretés constituées de particules métalliques et de petites plaquettes de hBN sont tombées dans le culot de centrifugation. Nous avons pu vérifier que cette fois il n'existe pas de gainage amorphe autour des tubes.

Ces échantillons de nanotubes multifeuillets purifiés ont pu être utilisés pour réaliser les mesures de cathodoluminescence sur des tubes isolés et repérés au préalable sur les grilles de microscopie [159].

Comparaison au procédé décrit par Chen

L'équipe de Chen a également développé un procédé de purification de ses échantillons [107] qui a déjà été décrit dans la partie bibliographique de ce manuscrit. Cette technique utilise essentiellement un lavage acide pour éliminer les particules de catalyseur et une oxydation ménagée pour éliminer les particules de nitrure de bore non tubulaires sans affecter les tubes. Nous avons reproduit cette purification et avons pu la comparer à notre purification décrite ci-avant. Les rendements sont similaires, de l'ordre de 1 % en masse, pour les deux processus. L'étude en MET a montré cependant que la qualité des échantillons purifiés par la méthode de Chen est moins bonne que celle des échantillons purifiés avec notre méthode. Certains tubes sont en effet affectés par les étapes d'oxydation et sont ouverts à l'issue du procédé. Notre méthode n'impliquant pas d'étape d'oxydation n'affecte aucunement la structure propre des tubes. D'autre part, la proportion d'impuretés résiduelles dans l'échantillon final est nettement supérieure pour le procédé de Chen. Enfin, notre technique utilisant une étape de centrifugation, les tubes récupérés au final sont beaucoup plus homogènes en taille que dans l'échantillon de départ.

En conclusion, notre procédé de purification appliqué aux échantillons de tube multifeuillets de Chen est au moins aussi efficace, voire meilleur, que celui développé par leur équipe et permet d'obtenir des échantillons de meilleure qualité.

3.3.7 Conclusion sur la purification des échantillons

En conclusion, nous avons développé un procédé de purification des échantillons bruts de synthèse de nanotubes de nitrure de bore monofeuillets [206]. Celui-ci est composé de deux étapes, l'une de centrifugation permettant de séparer les nanostructures en fonction de leur taille, et l'autre de lavage de l'acide borique. Cette purification permet d'obtenir deux types d'échantillons enrichis respectivement en nanotubes et en coques de nitrure de bore. Le rendement de la purification est de 1% en masse en nanotubes mais de 3 à 4% si l'on considère également les échantillons de coques de nitrure de bore. Leur isolement nous permet de décorrélérer le signal des coques de celui des autres composants dans les analyses réalisées sur des échantillons non purifiés. La seule limitation de ce procédé est l'aggrégation d'amorphe autour des nanotubes monofeuillets qui ne facilite pas l'étude des effets de surface. La généralisation de la technique de purification a été prouvée en transposant le procédé sans modification à un type d'échantillons de nanotubes de nitrure de bore multifeuillets. En effet, les échantillons obtenus à l'issue de cette purification sont très purs et de meilleure qualité que ceux obtenus par l'équipe qui a développé un procédé de purification fondé sur l'oxydation des échantillons de nanotubes.

Chapitre 4

Fonctionnalisation chimique des nanotubes de nitrure de bore et effet de l'irradiation neutrons sur les composés de nitrure de bore

4.1 Fonctionnalisation chimique des nanostructures de nitrure de bore

La fonctionnalisation chimique des nanotubes, qu'il s'agisse de carbone ou de nitrure de bore, est un domaine d'activité important car c'est par cette voie que l'on peut envisager la construction de matériaux hybrides à base de nanotubes. Par conséquent, la fonctionnalisation chimique des nanotubes constitue la première étape indispensable à la plupart des applications envisagées pour les tubes.

Cette partie présente les diverses voies que nous avons étudiées pour fonctionnaliser les nanotubes de nitrure de bore monofeuillets après les avoir purifiés. Dans chaque cas, les molécules interagissant avec les nanotubes de nitrure de bore comportent des groupements hydrophobes ou hydrophiles, ce qui permet de visualiser la fonctionnalisation des nanotubes par leur solubilisation en milieu organique ou aqueux respectivement.

4.1.1 Fonctionnalisation par enroulement d'un polymère

Notre première démarche pour fonctionnaliser les nanotubes de nitrure de bore monofeuillets a consisté à appliquer à nos échantillons purifiés les voies de fonctionnalisation décrites dans la littérature pour fonctionnaliser les nanotubes multifeuillets. Ainsi, nous pouvons étudier les différences de comportement entre les nanotubes monofeuillets et les nanotubes multifeuillets vis-à-vis des différentes voies de fonctionnalisation. En effet, le passage des nanotubes multifeuillets aux nanotubes monofeuillets induit une forte réduction du diamètre, une plus grande courbure du réseau BN et une augmentation du confinement, ce qui risque de défavoriser certains modes d'interaction avec des molécules extérieures.

La première voie décrite dans la littérature pour la fonctionnalisation des nanotubes multifeuillets est l'enroulement du PmPV' autour de nanotubes multifeuillets synthétisés par CVD (voir chapitre 2) [104]. L'avantage majeur de cette approche est que l'enroulement

du polymère autour des tubes doit permettre une sélectivité envers les tubes au détriment des structures non tubulaires. Cette approche nous apporterait par conséquent une nouvelle voie de séparation des tubes et des coques présents au sein de nos échantillons de nanotubes monofeuillets. Dans le cas des nanotubes multifeuillets, le diamètre de l'hélice permet l'enroulement du polymère autour d'un nanotube isolé ; pour les nanotubes monofeuillets, les nanotubes isolés ont un diamètre trop petit mais l'enroulement du polymère devrait être possible autour de fagots de tubes dont le diamètre est voisin de celui des nanotubes multifeuillets isolés.

La synthèse du polymère est réalisée en 5 étapes selon la voie décrite sur le schéma 4.1.

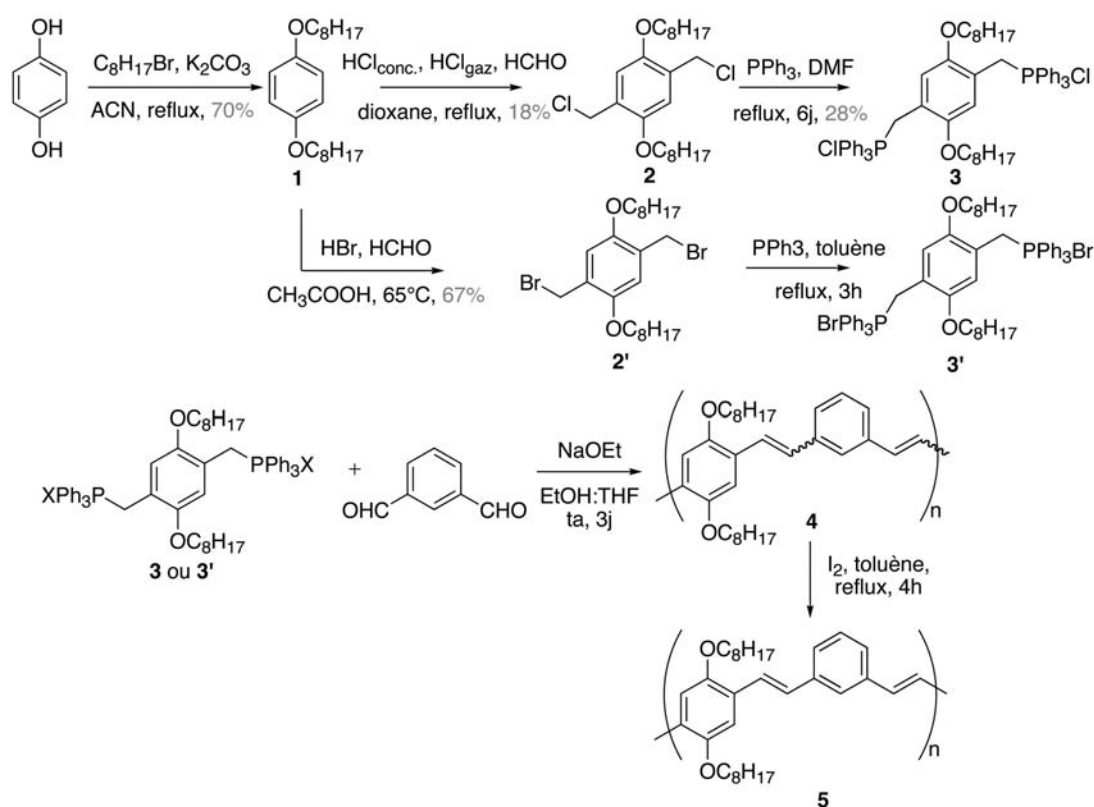


FIG. 4.1 – Synthèse du PmPV'.

Le 1,4-diocetyl-2,5-diméthoxybenzène **1** est synthétisé par double alkylation de l'hydroquinone avec le bromooctane avec un rendement de 70 %. La double chlorométhylation de **1** en positions 2 et 5 puis la réaction avec la triphénylphosphine fournissent **3** avec un rendement de 5 % sur deux étapes. Etant donné les faibles rendements et les difficultés techniques liées à cette voie de synthèse, nous avons ensuite envisagé d'utiliser plutôt les composés bromés correspondants. La synthèse de **2'** et **3'** est réalisée plus facilement et avec de meilleurs rendements. Le sel de phosphonium **3** ou **3'** est ensuite couplé à l'isophthaldéhyde par une réaction de Wittig pour former **4**, polymère possédant un mélange de liaisons doubles *Z* et *E*. L'isomérisation de **4** en présence de diiode est nécessaire pour obtenir le polymère **5**.

possédant uniquement des doubles liaisons *E*. Le polymère **5** obtenu est jaune et fortement fluorescent.

L'interaction du polymère **5** avec les nanotubes de nitrure de bore monofeuillets est réalisée sur le modèle de ce qui a été décrit pour les nanotubes de nitrure de bore multifeuillets et de carbone. Les nanotubes de nitrure de bore monofeuillets (bruts ou purifiés) sont suspendus dans un solvant (chloroforme ou toluène) en présence de PmPV' par sonication pendant 2h. Chacune des suspensions est ensuite laissée reposer pendant 24h. Contrairement à ce qui a été décrit pour les nanotubes de carbone et de nitrure de bore multifeuillets, nos suspensions ne sont pas stables à 24h. Une étude en MET a permis de vérifier que les surnageants ne sont pas enrichis en nanotubes par rapport aux échantillons sans polymère. De plus, ces surnageants contiennent des proportions tubes / coques identiques à celles des surnageants sans polymère. Ainsi, l'interaction avec le PmPV' ne permet pas de sélectivité tubes / coques.

Nous avons ensuite réalisé l'interaction du PmPV' avec les nanotubes multifeuillets de type Chen non purifiés. Dans ce cas, après 24h de repos, le surnageant dans le chloroforme ou le toluène n'est pas limpide comme c'était le cas pour les nanotubes monofeuillets mais trouble. Des études en MET ont confirmé la solubilisation partielle des nanotubes grâce au PmPV'. Cependant, aucune sélectivité des tubes par rapport aux impuretés non tubulaires (petits fragments de hBN) n'a été mise en évidence. Les impuretés non tubulaires sont autant solubilisées que les nanotubes multifeuillets.

L'utilisation du polymère alterné PmPV' ne nous a par conséquent pas permis de solubiliser les nanotubes monofeuillets, ni d'induire une sélection tubes / coques.

4.1.2 Fonctionnalisation avec un polyéthylèneglycol bis aminé

Nous avons ensuite cherché à transposer aux nanotubes monofeuillets la seconde voie de fonctionnalisation décrite pour les nanotubes de nitrure de bore multifeuillets. Sur modèle de ce qui a été décrit par l'équipe de Sun [145] (voir figure 4.2), nous avons voulu utiliser l'affinité particulière des atomes de bore du réseau du nanotube pour des atomes d'azote riches en électrons et solubiliser ainsi les nanotubes en milieu aqueux *via* l'utilisation d'une chaîne polyéthylène glycol fonctionnalisée aux deux extrémités par des amines primaires.

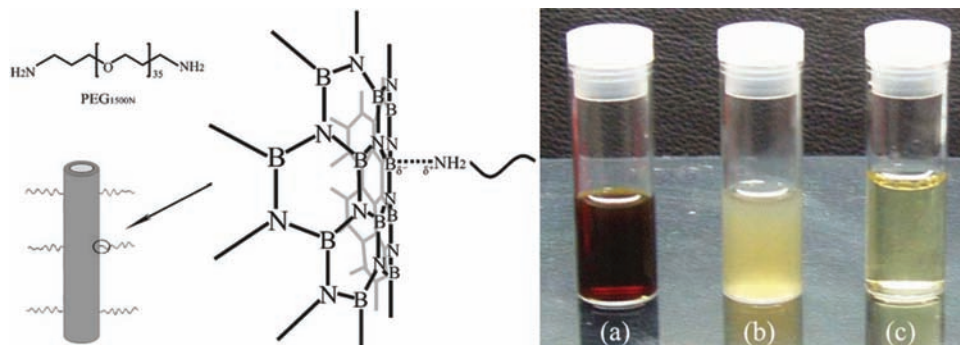


FIG. 4.2 – Interaction entre le réseau BN et le PEG bis aminé décrite par Sun [145]. (a) : nanotubes multifeuillets solubilisés dans l'eau (b) : résultat de dialyse de (a) contre l'eau (c) : surnageant de centrifugation de (b).

La synthèse du composé **3** est réalisée selon le schéma de la figure 4.3 à partir du polyéthylène glycol de masse molaire moyenne 2000 g/mol. On réalise ainsi classiquement l'activation des alcools sous la forme de chlorures (molécule **1**), puis substitution par des azotures (molécule **2**). Le polyéthylène glycol doublement azoturé est réduit par hydrogénation catalysée par le palladium sur charbon pour fournir le composé doublement aminé (molécule **3**) avec un rendement global non optimisé de 24% sur 3 étapes.

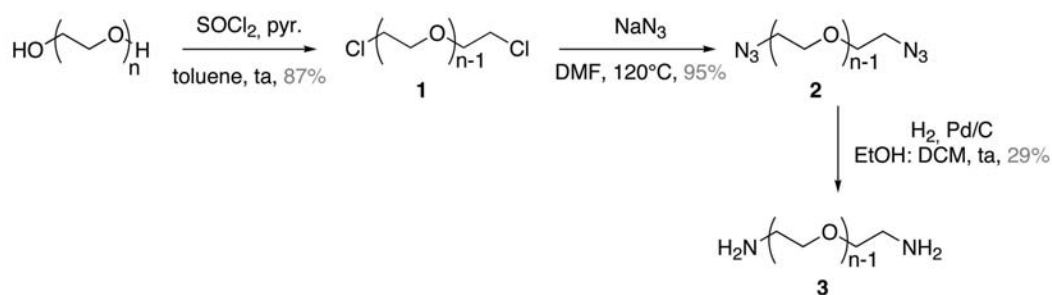


FIG. 4.3 – Synthèse du PEG bis aminé.

Nous avons d'abord transposé les conditions d'interaction entre **3** et les nanotubes décrites par Sun à nos échantillons de nanotubes de nitrure de bore monofeuillets préalablement lavés de l'acide borique. Ainsi, les nanotubes sont agités à 100°C dans le PEG bis-aminé **3** pur pendant 3 jours, puis l'ensemble est repris dans l'eau. Cette suspension est centrifugée à 3000G, puis le surnageant est dialysé contre de l'eau. Des études de MET réalisées à chaque étape du procédé (avant et après centrifugation, avant et après dialyse) ont montré que l'utilisation du PEG bis-aminé ne permet pas la solubilisation des nanotubes monofeuillets dans l'eau. Deux longueurs de chaîne polyéthylène glycol (masses molaires moyennes 2000 et 3350 g/mol) ont été utilisées mais dans aucun des deux cas l'interaction n'a été suffisante pour solubiliser les nanotubes monofeuillets.

Nous en déduisons que cette voie de solubilisation des tubes ne peut pas être transposée à nos échantillons de nanotubes monofeuillets. Deux raisons peuvent être proposées ; d'une part, la réduction de diamètre en passant des nanotubes multifeuillets aux nanotubes monofeuillets modifie substantiellement la structure et crée un confinement qui peut défavoriser certaines voies d'interaction des nanotubes. D'autre part, la chaîne polyéthylène glycol n'est chimiquement pas la meilleure alternative pour obtenir une solubilisation en milieu aqueux.

La transposition aux nanotubes de nitrure de bore monofeuillets des techniques de fonctionnalisation décrites pour les nanotubes multifeuillets n'ayant pas permis leur solubilisation en milieu organique ou aqueux, nous avons envisagé de développer des molécules de structures différentes adaptées à la fonctionnalisation des nanotubes monofeuillets.

4.1.3 Fonctionnalisation par utilisation d'un naphthalène substitué

Notre troisième approche pour fonctionnaliser les nanotubes de nitrure de bore a consisté à utiliser une molécule combinant deux atomes d'azote susceptibles d'interagir avec deux atomes de bore du réseau des nanotubes et deux chaînes hydrophobes permettant la solubilisation des nanotubes en milieu organique si l'interaction est suffisante. Nous avons synthétisé la molécule présentée sur la figure 4.4 par une addition de Friedel-Crafts du chlorure de décanoyle sur le 8-bis(diméthylamino)naphthalène, aussi connu sous le nom d'éponge à protons (*proton sponge*). Les longueurs de liaisons C=C aromatiques (1,39 Å), B-N cycliques (1,45 Å) et C-N (1,52 Å) sont suffisamment proches pour que les deux atomes d'azote de notre réactif bidentate puissent interagir avec deux atomes de bore d'un même cycle du réseau BN du nanotube. Pour favoriser cette interaction entre bore et azote, les atomes d'azote sont substitués par deux groupements méthyles électrodonneurs chacun. Enfin, la présence du groupement central naphthalène composé de deux cycles hexagonaux dans notre molécule pourrait être susceptible de favoriser l'interaction avec le réseau hexagonal de BN par empilement.

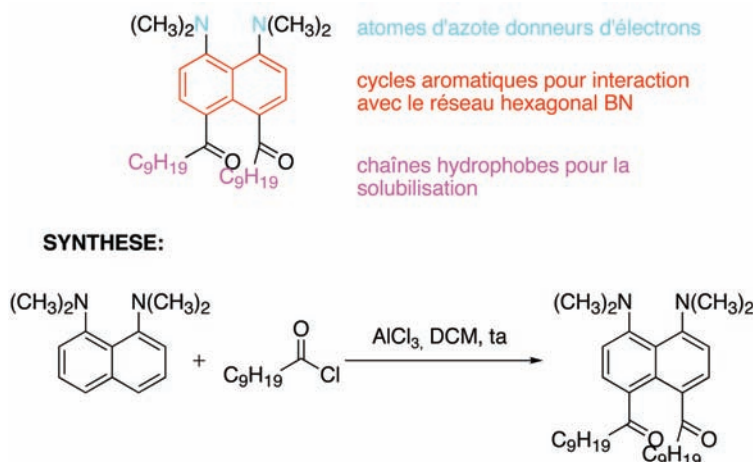


FIG. 4.4 – Conception d’une molécule susceptible de s’empiler sur le réseau des nanotubes de nitrure de bore.

Cette synthèse nous a conduits à un mélange de produits de simple et de double addition du chlorure d’acyle et à des isomères de position. Nous avons autant que possible séparé ces différents produits de façon à les identifier. Le produit désiré (double addition du chlorure d’acyle en position *para*) est obtenu avec un rendement de l’ordre de 10 à 20 %. Les essais d’interaction avec les nanotubes ont été réalisés de deux façons différentes : premièrement par sonication des nanotubes en présence du composé désiré dans le THF et deuxièmement par chauffage sans solvant des nanotubes dans le composé puis dispersion dans le THF.

Aucun de ces essais ne s’est avéré concluant, que ce soit sur les nanotubes monofeuillets ou multifeuillets. La molécule envisagée n’est pas adaptée pour essentiellement deux raisons :

- les doublets non liants des atomes d’azote sont appauvris par la présence des fonctions cétones avec lesquelles ils sont conjugués
- les cycles aromatiques carbonés ne semblent pas s’empiler sur le réseau hexagonal BN.

Nous nous sommes donc tournés vers d’autres molécules permettant une interaction plus importante avec le réseau de nitrure de bore. Deux familles de molécules ont été développées, les quinuclidines et les borazines.

4.1.4 Fonctionnalisation par les quinuclidines

Nous avons vu dans une section précédente que, malgré les deux atomes d’azote riches en électrons situés aux extrémités de sa chaîne, le polyéthylène glycol bis-aminé n’interagit pas de façon suffisante avec les nanotubes monofeuillets pour pouvoir les entraîner en solution dans l’eau. Sur le même principe, nous avons envisagé de solubiliser les nanotubes monofeuillets en milieu organique en utilisant d’autres composés présentant des groupements riches en électrons. Cependant, la solubilisation des tubes n’a été permise ni par une interaction avec une amine à longue chaîne (octadécylamine), ni avec une phosphine à longue chaîne (trioctylphosphine). Cependant, ces deux classes de molécules sont de bons donneurs d’électrons. Il est alors clair que la solubilisation des nanotubes de nitrure de

bore monofeuillets nécessite le développement d'un meilleur donneur d'électrons que les groupements classiques.

Nous avons par conséquent décidé de développer une famille de molécules présentant un doublet d'électrons très disponible pour favoriser l'interaction avec les atomes de bore lacunaires du réseau. La structure quinuclidine, présentée sur la figure 4.5, répond à nos attentes puisque, d'une part, grâce aux contraintes stériques, le doublet électronique de l'atome d'azote va être très directionnel et très disponible, et d'autre part la position 3 est facilement substituable, ce qui nous permettra de fonctionnaliser à façon le squelette.

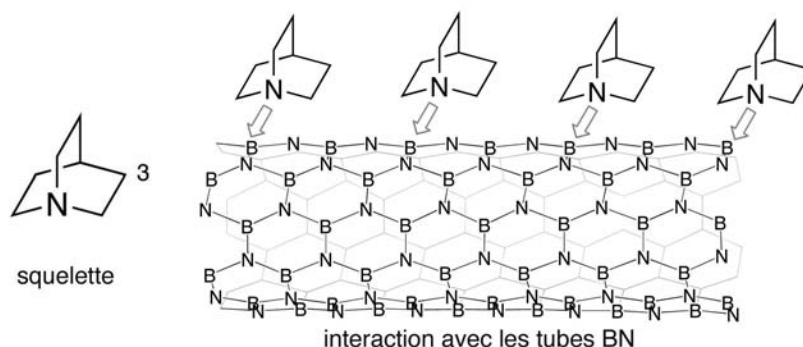


FIG. 4.5 – Quinuclidine : squelette et modèle d'interaction avec les nanotubes BN. Les flèches désignent l'interaction entre les doublets libres des atomes d'azote et les lacunes des atomes de bore.

Quinuclidine greffée avec une chaîne lipophile

La première stratégie a consisté à fonctionnaliser les tubes avec une quinuclidine possédant une longue chaîne alkyle afin de pouvoir induire la solubilisation des nanotubes en milieu organique. Nous avons synthétisé la molécule **1** par couplage entre le quinuclidinol et le chlorure de décanoyle (voir figure 4.6). Cependant, la quinuclidine greffée **1** est obtenue avec seulement 9% de rendement à cause d'une réaction parasite. En présence d'une base, un chlorure d'acyle subit une élimination et forme le cétène correspondant. Cette voie de synthèse des cétènes est décrite dans la littérature [160]. Ici, la quinuclidine fait office de base et réagit avec le chlorure de décanoyle. Nous avons par conséquent envisagé une seconde voie et synthétisé **1** par réaction de Mitsunobu du quinuclidinol avec l'acide décanoïque. Le choix de cette seconde voie nous a permis d'augmenter le rendement du couplage à 70%.

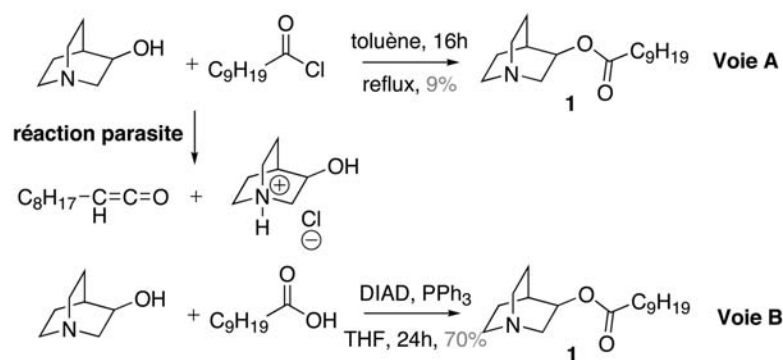


FIG. 4.6 – Synthèse de la quinuclidine **1**

Nous avons ensuite fait interagir cette quinuclidine greffée C_9H_{19} avec les nanotubes monofeuillets et multifeuillets et les coques de nitrure de bore. Le mode opératoire est le suivant : environ 1 mg de nanotubes (ou de coques) est agité dans environ 5 à 10 mg de quinuclidine greffée **1** en absence de solvant à 100°C pendant 3 jours. A l'issue de ces 3 jours, l'ensemble est suspendu par agitation mécanique douce dans le THF quelques minutes. Cette suspension est laissée reposer 2 à 4 heures puis le surnageant et le culot de décantation sont séparés. Le surnageant est limpide et conserve une teinte orange - marron. Cette solution marron est stable sur plusieurs semaines. En parallèle de cette réaction, la même quantité de nanotubes est traitée dans les mêmes conditions mais sans quinuclidine **1** (référence). Dans ce cas, après décantation, le surnageant est totalement incolore.

Les surnageants de la réaction et de la référence sont prélevés et analysés en MET et en absorption. L'imagerie directe en MET est difficile à cause de l'excès de quinuclidine libre dans la solution, qui forme un voile gris opaque sur l'échantillon. Cependant, les observations en MET ont permis de voir que les échantillons sont bien dispersés, les coques sont notamment partiellement individualisées. Ce n'est pas le cas des quelques tubes et coques contenus dans le surnageant de référence, ce qui tend à prouver que cette « désagrégation » des nanostructures est bien due à l'interaction avec la quinuclidine **1**. Cette fonctionnalisation a été appliquée aux nanotubes monofeuillets purifiés, aux nanotubes multifeuillets de types Chen et Golberg, et aux coques de nitrure de bore purifiées. Dans tous les cas, on observe une solubilisation des tubes (ou des coques) en présence de quinuclidine **1** dans le THF et la formation d'une solution colorée stable dans le temps. L'obtention d'images de MET a été légèrement facilitée par l'utilisation d'échantillons ultrasoniqués entre l'étape de purification et celle de fonctionnalisation. Des images des échantillons de nanotubes monofeuillets, de nanotubes multifeuillets de type Chen et de coques après interaction avec **1** sont présentées sur la figure 4.7.

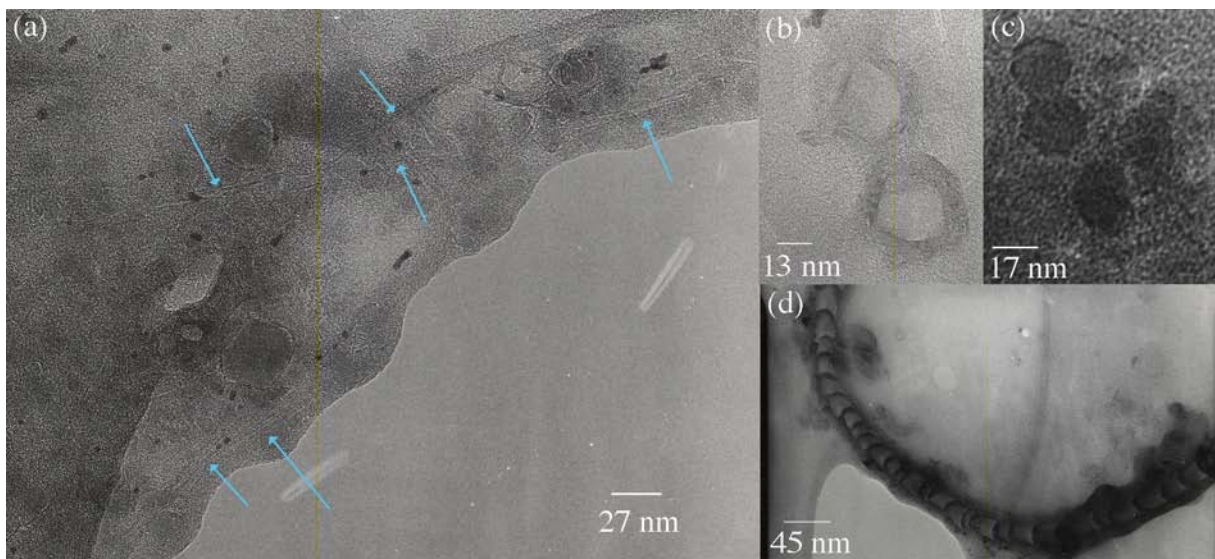


FIG. 4.7 – Images de MET des échantillons fonctionnalisés avec la quinuclidine **1**. (a) échantillon de nanotubes monofeuillets - les flèches bleues désignent les tubes discernables sous le voile gris de quinuclidine (b) et (c) échantillon de coques (d) échantillon de nanotubes multifeuillets de type Chen.

Afin d'isoler les nanostructures fonctionnalisées et faciliter l'imagerie MET, nous avons cherché à laver les nanoobjets fonctionnalisés de l'excès de quinuclidine présent en solution. Différents essais de filtration et centrifugation ont été réalisés mais n'ont pas permis cette séparation. Nous avons par conséquent eu recours à la dialyse. La dialyse peut en effet être réalisée en milieu organique, en utilisant des membranes de cellulose régénérée. La membrane utilisée pour nos manipulations a un cut off de masse de 12 à 14000 g/mol, c'est-à-dire que les molécules de masse molaire inférieure à 14000 g/mol peuvent traverser la membrane tandis que les molécules de masse molaire supérieure à cette masse sont retenues à l'intérieur du boudin de dialyse. A l'issue de 48h de dialyse contre du tétrahydrofurane pur, l'échantillon retombe. Cette étape de dialyse permet d'éliminer l'excédent de quinuclidine **1** libre, mais aussi la quinuclidine fixée sur les tubes puisqu'en fin de dialyse, l'échantillon retombe. En effet, la dialyse est basée sur le principe d'équilibration des concentrations de **1** dans le boudin de dialyse et à l'extérieur de celui-ci. Ce principe est explicité sur le schéma 4.8.

Au début de la dialyse, le solvant à l'extérieur du boudin de dialyse ne contient aucune molécule de **1**. Les molécules de **1** libres diffusent alors de l'intérieur du boudin de dialyse vers l'extérieur de celui-ci; le solvant s'enrichit petit à petit en molécules de **1** jusqu'à équilibre des concentrations. Après plusieurs heures de dialyse contre un grand volume de solvant et renouvellement régulier du solvant, la grande majorité des molécules de **1** initialement libres ou fixées à la surface des nanotubes sont éliminées de l'échantillon.

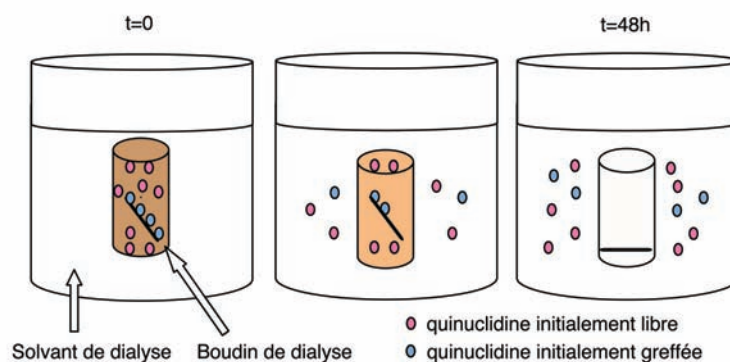


FIG. 4.8 – Principe de la dialyse des échantillons de nanotubes fonctionnalisés par la quinuclidine **1**.

Des dialyses réalisées sur des temps plus courts n'ont pas permis de déterminer des conditions dans lesquelles la dialyse permettrait de s'affranchir de la quinuclidine libre sans décrocher celle fixée sur les tubes. Après dialyse, l'échantillon qui retombe est agrégé et par conséquent l'imagerie MET n'est pas facilitée et on ne peut plus savoir si les structures étaient individualisées en solution. Des images de MET des échantillons après dialyse sont présentées sur la figure 4.9.

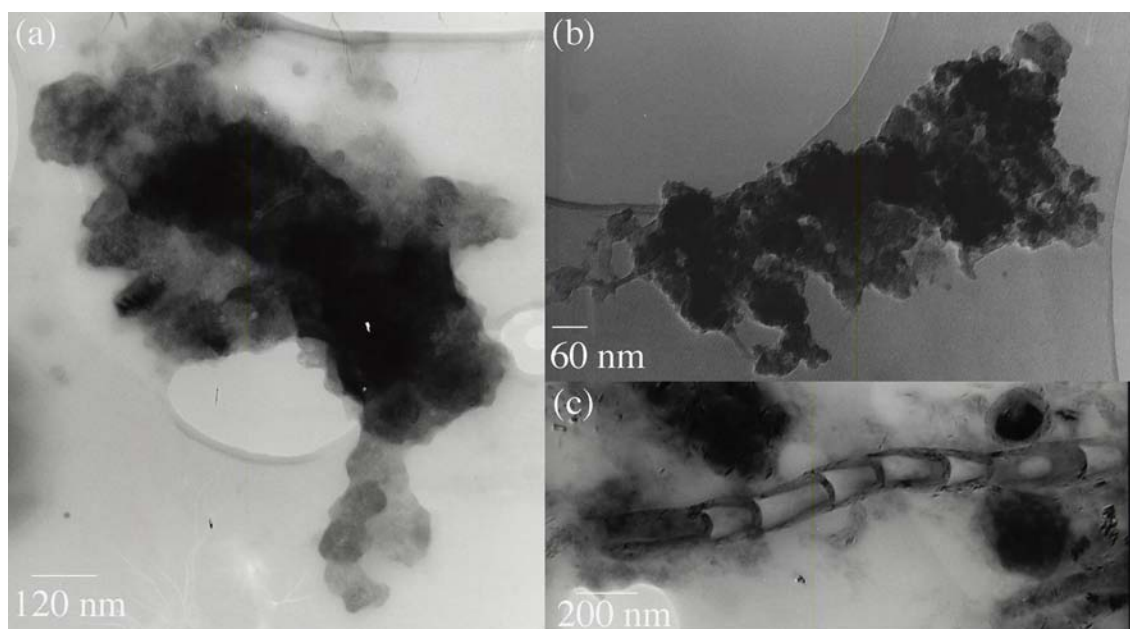


FIG. 4.9 – Images de MET des échantillons après dialyse (a) de coques (b) de nanotubes monofeuillets (c) de nanotubes multifeuillets de type Chen.

Une expérience de contrôle a été réalisée afin de vérifier que la solubilisation des nanotubes est bien due à l'interaction avec la quinuclidine **1** : lorsqu'on réalise la dialyse du surnageant marron contre une solution de **1** dans le THF et pas contre le THF pur, après 48h, l'échantillon ne retombe pas et la solution reste stable marron. Comme la concentra-

tion initiale du milieu de dialyse en **1** n'est pas nulle, les molécules de **1** présentes dans le boudin de dialyse ne diffusent pas vers l'extérieur de celui-ci. Les nanotubes restent par conséquent en suspension car les molécules de **1** ne sont pas décrochées. Cela confirme que c'est bien la quinuclidine **1** qui est responsable de la fonctionnalisation.

Enfin, nous avons voulu caractériser l'interaction entre les tubes et la quinuclidine par spectroscopie d'absorption. Nous nous sommes heurtés à un manque de reproductibilité des mesures d'absorption réalisées en solution sur les tubes seuls d'une part et les tubes fonctionnalisés d'autre part.

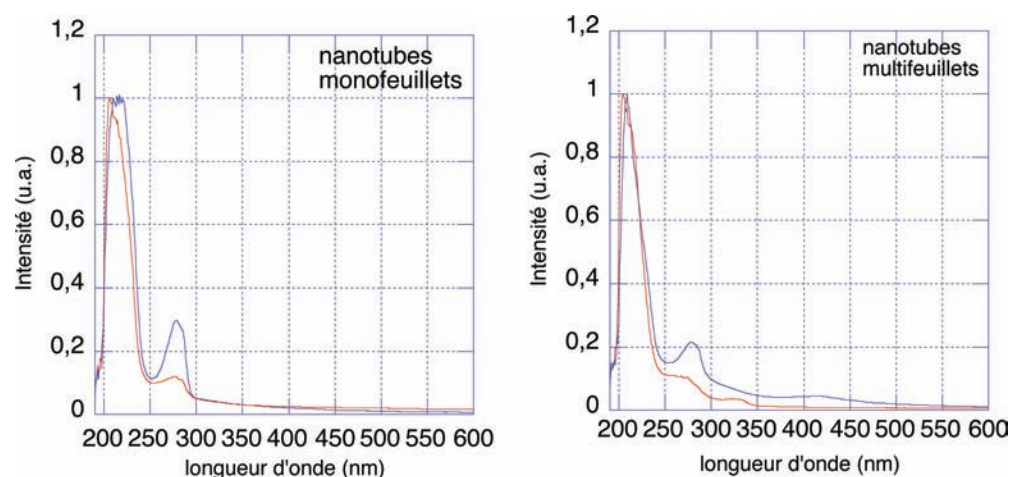


FIG. 4.10 – Spectres d'absorption des nanotubes monofeuillets et multifeuillets de type Chen fonctionnalisés par **1** dans l'éthanol (courbes bleues). Les courbes rouges correspondent à la somme algébrique des spectres d'absorption de la quinuclidine **1** dans l'éthanol et des nanotubes seuls. Chaque courbe est normalisée pour avoir un maximum de 1.

Un phénomène intéressant d'augmentation de l'intensité de la bande associée aux défauts de la structure située autour de 280 nm a été observé pour les deux échantillons (tubes monofeuillets et tubes multifeuillets de type Chen). Les spectres correspondants sont présentés sur la figure 4.10. Ce phénomène peut être cohérent puisque la fonctionnalisation par **1** entraîne une modification de l'environnement des atomes de bore du réseau, ce qui peut être considéré comme l'ajout de défauts supplémentaires à la structure. Cependant, la multiplicité des paramètres influençant les spectres d'absorption des nanotubes de nitrure de bore en solution et le manque de reproductibilité des spectres ne permet pas pour le moment d'utiliser cette technique comme caractérisation de routine de la fonctionnalisation chimique des nanotubes.

La caractérisation de l'interaction entre des nanotubes multifeuillets de type Chen avec une quinuclidine a également été réalisée par spectroscopie de pertes d'énergie électroniques et est présentée plus loin (p. 90).

Quinuclidine greffée avec une chaîne polyéthylène glycol

Les nanotubes et coques de nitrure de bore ont donc pu être solubilisés en milieu organique par interaction avec une quinuclidine (**1**) greffée avec une chaîne lipophile. Notre

second but est de les solubiliser en milieu aqueux afin de multiplier les potentialités de notre voie de fonctionnalisation. Nous avons pour cela voulu synthétiser une quinuclidine greffée avec une chaîne polyéthylène glycol. Le schéma de synthèse est présenté sur la figure 4.11. Le polyéthylène glycol mono-méthylé de masse molaire moyenne 2000 g/mol est alkylé avec le bromoacétate d'éthyle, puis l'ester formé est saponifié en acide **2**. Le rendement pour ces deux étapes est de 83%. La réaction de **2** avec le chlorure de thionyle fournit le chlorure d'acyle correspondant **3** avec un rendement de 91%. Cependant, ni le couplage de **2** ni celui de **3** avec le quinuclidinol respectivement par substitution nucléophile et réaction de Mitsunobu n'ont permis d'obtenir la molécule attendue.

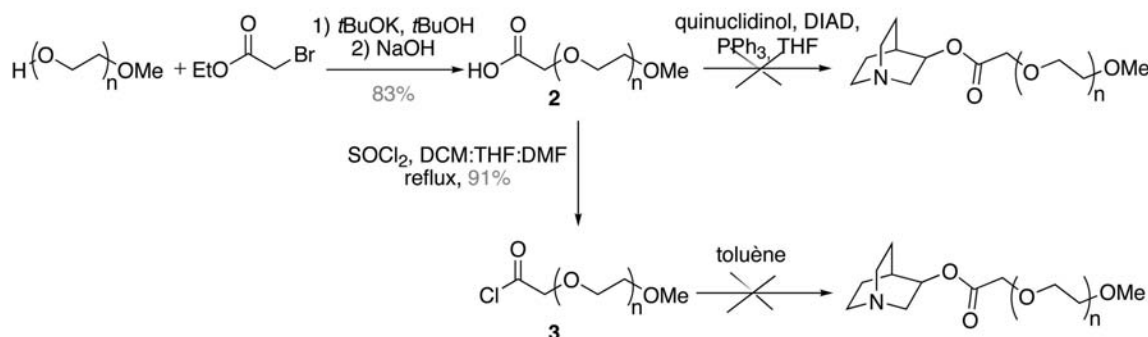


FIG. 4.11 – Synthèse inachevée de la quinuclidine greffée polyéthylène glycol.

Les difficultés de synthèse de la quinuclidine greffée par un groupement polyéthylène glycol sont probablement liées au manque d'accessibilité des fonctions réactives de **2** et **3** à cause de la chaîne polyéthylène glycol.

Par conséquent, nous avons synthétisé une quinuclidine greffée simplement d'une chaîne triéthylène glycol. Après oxydation du triéthylène glycol mono-méthylé en acide **4**, la réaction de Mitsunobu avec le quinuclidinol fournit **6** avec un rendement satisfaisant (non optimisé) de 39 %.

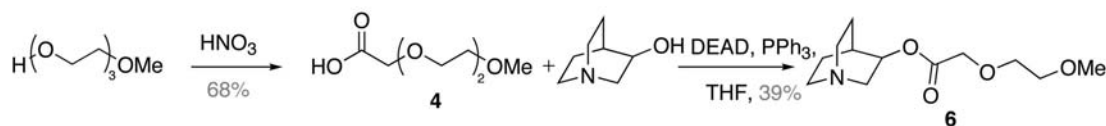


FIG. 4.12 – Synthèse de la quinuclidine greffée triéthylène glycol.

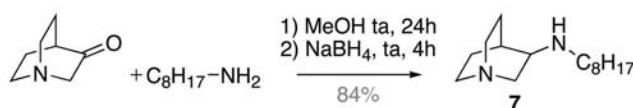
Nous avons ensuite réalisé l'interaction de cette quinuclidine **6** avec les nanotubes et les coques de nitrure de bore selon le même protocole qu'avec la première quinuclidine **1**, la dispersion étant réalisée dans l'eau (et plus dans le THF comme pour **1**). Cependant, à l'issue de l'étape de décantation, le surnageant est incolore et tout le contenu de l'échantillon reste dans le culot pour les trois échantillons utilisés, c'est-à-dire pour les nanotubes monofeuillets, les nanotubes multifeuillets de type Chen et les coques. L'interaction des tubes

avec le squelette quinuclidine est probablement suffisante puisque **1** a permis la solubilisation en milieu organique, cependant le groupement triéthylène glycol de **6** n'est pas assez hydrophile pour entraîner les échantillons dans l'eau. Par conséquent, nous avons ensuite cherché à greffer un groupement plus hydrophile sur la quinuclidine et nous nous sommes orientés vers les acides aminés.

Quinuclidine greffée avec une glycine

Dans le cas des acides aminés, les fonctions rendant la molécule hydrophile sont les acides carboxyliques. Les deux modes de couplage utilisés jusque-là, à partir du chlorure d'acide ou par réaction de Mitsunobu, ne sont pas adaptés pour la réaction avec les acides aminés. Nous avons alors envisagé un couplage entre une amine et la quinuclidinone, formant une liaison imine transitoire qui est ensuite réduite en amine par le borohydrure de sodium. Nous avons vérifié la validité de l'amination réductrice en réalisant préalablement la réaction sur une amine simple, l'octylamine. Cette réaction a fourni **7** avec un rendement de 84%, validant cette approche (voir figure 4.13).

Validation de la méthode:



Couplage avec la glycine:

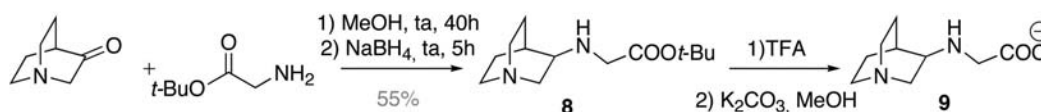


FIG. 4.13 – Validation de la méthode et synthèse de la quinuclidine greffée glycine.

Le couplage de la quinuclidinone avec l'ester *tert*-butylique de la glycine est réalisé par amination réductrice et fournit **8** avec un rendement de 55%. La fonction acide de **8** est ensuite déprotégée par traitement avec de l'acide trifluoroacétique pour donner la molécule désirée **9**. Après cette déprotection, la quinuclidine est obtenue sous forme protonée, d'où la nécessité de l'étape de déprotonation réalisée par agitation dans le méthanol en présence de carbonate de potassium pour « libérer » le doublet de l'azote indispensable à l'interaction avec les nanotubes.

L'interaction a ensuite été réalisée entre **9** et les nanotubes monofeuillets, les nanotubes multifeuillets de type Chen et les coques de nitrure de bore, avec dispersion dans l'eau. Dans chaque cas, les nanotubes (ou coques) sont agités pendant 3 jours à 100°C dans la quinuclidine sans solvant puis, après refroidissement, l'ensemble est dispersé dans l'eau. Après décantation de 2 à 4 heures, le surnageant est prélevé et caractérisé par des études en MET. Cette fois, contrairement à **6** (quinuclidine greffée avec une chaîne triéthylène glycol), **9** permet la solubilisation dans l'eau des nanotubes multifeuillets. Le surnageant dans l'eau est légèrement coloré et des études de MET ont permis de montrer que les nanotubes multifeuillets sont solubilisés dans l'eau, ainsi que les petites plaquettes de hBN initialement présentes en tant qu'impuretés dans les échantillons de nanotubes multifeuillets de type

Chen. La figure 4.14 présente des images de MET du surnageant dans l'eau d'interaction entre la quinuclidine **9** et les nanotubes multifeuillets de type Chen.

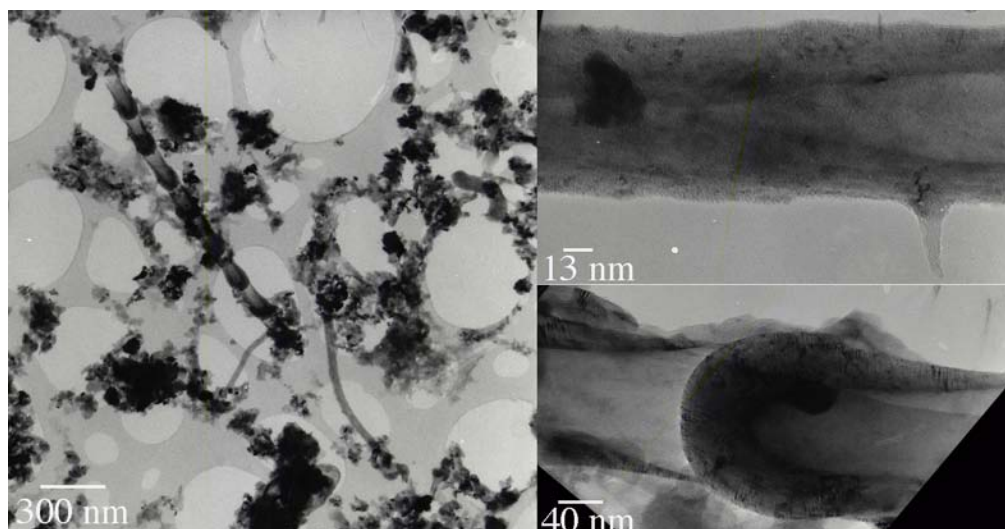


FIG. 4.14 – Images de MET du surnageant d'interaction des nanotubes multifeuillets de type Chen avec la quinuclidine greffée glycine **9**. La partie gauche présente une vue globale du contenu de ce surnageant et la partie droite des vues plus précises de nanotubes isolés.

L'interaction avec **9** est également réalisée dans les mêmes conditions avec les nanotubes monofeuillets et les coques de nitrure de bore. Les surnageants dans l'eau de ces deux types d'échantillons ne sont pas enrichis en nanostructures par rapport aux surnageants de référence (c'est-à-dire ayant subi le même traitement en absence de **9**). Le bras glycine n'est probablement pas suffisamment hydrophile pour solubiliser les nanotubes monofeuillets et les coques en milieu aqueux. En effet, l'effet de confinement lié aux faibles dimensions des nanotubes monofeuillets (et des coques) les rend nettement différents des nanotubes multifeuillets de gros diamètre utilisés précédemment. Le bras glycine comporte un seul groupement hydrophile libre, le groupement acide carboxylique, qui induit une affinité pour le milieu aqueux suffisante pour solubiliser les nanotubes multifeuillets, mais cela ne semble pas être le cas pour les nanotubes monofeuillets.

Quinuclidine greffée avec un acide glutamique

Nous avons envisagé par la suite de synthétiser une molécule dont le bras greffé est plus hydrophile que la glycine. Nous nous sommes par conséquent orientés vers un acide aminé comportant plusieurs fonctions acides, et notre choix s'est porté sur l'acide glutamique. Nous avons voulu synthétiser **10** comme les molécules précédentes. Cependant, après couplage dans le méthanol et réduction par le borohydrure de sodium, le seul produit que nous avons pu isoler est l'imine **10bis** (voir figure 4.15). Nous avons cependant pu obtenir l'amine **10** en reprenant le milieu réactionnel dans le THF et en y ajoutant un excès de borohydrure de sodium pour réduire l'imine en amine.

Cependant, ce couplage est « capricieux » et difficile à reproduire. De plus, la déprotection des esters *tert*-butyliques de **10** n'a pas pu être réalisée malgré les différents essais réalisés

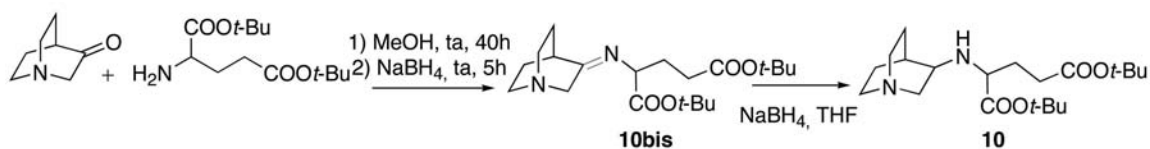


FIG. 4.15 – Synthèse de la quinuclidine greffée acide glutamique.

avec l'acide trifluoroacétique. Etant donné les difficultés récurrentes, le temps disponible ne nous a pas permis de finaliser cette synthèse de **10** pour tester l'interaction avec les nanotubes.

Caractérisation de l'interaction entre les nanotubes et la quinuclidine

L'une des grandes difficultés de l'étude de la fonctionnalisation des nanotubes par des molécules organiques est la caractérisation des échantillons fonctionnalisés. Ainsi, nous avons pu voir dans cette partie que d'une part l'imagerie MET n'est pas facilitée par la présence d'un excès de molécules organiques et que d'autre part la spectroscopie d'absorption n'est pas encore assez maîtrisée sur les échantillons de nitrure de bore pour pouvoir être utilisée en tant que caractérisation de routine. La majorité des caractérisations effectuées sont des caractérisations indirectes telles la solubilisation dans un milieu donné et les dialyses contre le solvant et contre la molécule fonctionnalisante. Nous avons voulu utiliser une méthode nous permettant une caractérisation plus directe de l'interaction existant entre les tubes et les quinuclidines. Afin de pouvoir caractériser l'interaction sans être gênés par l'excès de molécule organique libre, nous avons utilisé une quinuclidine non fonctionnalisée en position 3. En effet, cette molécule interagit avec le réseau BN des nanotubes comme les autres molécules de la même famille mais ne permet pas la solubilisation des tubes dans un quelconque solvant car elle ne possède pas de caractère hydrophile ou hydrophobe assez marqué. Ainsi des lavages successifs avec un solvant organique permettent d'enlever une majeure partie de la quinuclidine libre sans affecter les tubes fonctionnalisés qui restent majoritairement dans le culot. Nous avons réalisé cette interaction et avons pu caractériser les échantillons ainsi fonctionnalisés par EELS.

Les expériences d'EELS ont été réalisées avec Eric Leroy (LCMTR, Thiais, CNRS UPR 209), sur un microscope Tecnai F20 utilisé en mode STEM. Le mode STEM permet le balayage (réalisation d'un spectre EELS en chaque point avec une résolution de 0,5 nm) d'une zone ou d'une ligne de l'échantillon. Des spectres lignes ont été réalisés le long de sections de tubes multifeuillets de type Chen fonctionnalisés par la quinuclidine et non fonctionnalisés. En extrayant une projection de la densité atomique de chaque espèce chimique en fonction de la position, des profils de concentration des différentes espèces chimiques peuvent être tracés le long de la section concernée. Les profils de concentration de bore, azote et carbone le long de ces sections ont pu être extraits des spectres lignes et un exemple de ces profils est donné pour les deux types de tubes (fonctionnalisé et non fonctionnalisé) sur la figure 4.16.

Pour un nanotube, la densité atomique projetée est maximale pour les parties du tube tangentielles au faisceau d'électrons. Ainsi, la forme caractéristique du profil de concentration d'une espèce chimique sous forme tubulaire est une forme en aile de papillon. Pour le

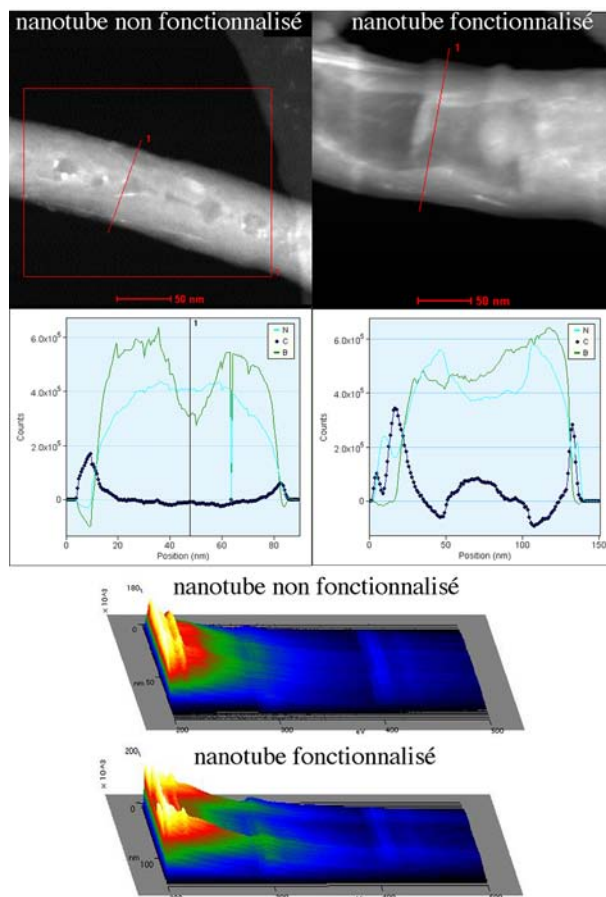


FIG. 4.16 – Images de champ sombre, profils de concentration de B, C et N et spectres lignes réalisés sur des nanotubes multifeuilletés de type Chen non fonctionnalisé et fonctionnalisé par la quinuclidine.

nanotube non fonctionnalisé, les profils du bore et de l'azote (voir figure 4.16) présentent cette forme caractéristique d'un tube. Au niveau de l'extérieur des bords du tube, la proportion de carbone non nulle est due à la contamination de l'échantillon dans le microscope. Par contre, pour le nanotube fonctionnalisé par la quinuclidine simple, si le profil du bore est similaire, ceux de l'azote et du carbone sont différents. En effet, on voit l'existence d'azote sur l'extérieur des bords du tube, concomitante avec une augmentation notable de la proportion de carbone. Ceci est compatible avec la présence de quinuclidine (molécule formée d'atomes de carbone et d'azote) greffée à la surface des nanotubes.

Etant donné la nature de l'interaction entre la quinuclidine et le nanotube (interaction entre l'azote de la quinuclidine et le bore du nanotube) et l'orientation de la molécule de quinuclidine par rapport au nanotube, les profils de concentration d'azote et de carbone devraient montrer des maxima successifs dans cet ordre (azote puis carbone) à partir de l'extérieur de la paroi du tube. Cependant, les profils tracés montrent un maximum de concentration d'azote à l'extérieur de la couche de carbone. En fait, l'épaisseur de la couche de quinuclidine à l'extérieur du nanotube est de l'ordre de la dizaine de nanomètres et ne correspond donc pas à une monocouche de molécules de quinuclidine à la surface du tube. La position relative des pics de concentration maximale de carbone et d'azote présents à

la surface des tubes est probablement liée à une organisation des molécules de quinuclidine au sein de la couche de fonctionnalisation.

Le profil de concentration du carbone montre un autre maximum local au niveau de l'intérieur du tube. Ce phénomène a pu être observé sur les spectres de différents tubes de type bambou et est cohérent avec un remplissage du tube avec une molécule carbonée que nous interprétons être ici la quinuclidine. En effet, comme ces tubes sont souvent ouverts et présentent de nombreuses imperfections, la quinuclidine a pu pénétrer à l'intérieur du tube et se fixer aux atomes de bore de l'intérieur. Des spectres lignes réalisés sur des types multifeuillets de type Golberg, qui présentent moins d'imperfections, n'ont pas mis en évidence ce phénomène de remplissage alors qu'il y a bien présence de quinuclidine à la surface des tubes.

Conclusion sur la fonctionnalisation par les quinuclidines

En conclusion, nous avons développé une famille de molécules, les quinuclidines, dont le doublet de l'azote très riche en électrons et très disponible favorise l'interaction avec la lacune électronique des atomes de bore des nanotubes de nitrure de bore. Les molécules utilisées auparavant pour fonctionnaliser les nanotubes multifeuillets ne sont pas suffisamment efficaces pour fonctionnaliser nos nanotubes monofeuillets. Cependant, l'utilisation d'une quinuclidine greffée avec une longue chaîne alkyle a permis la fonctionnalisation des nanotubes monofeuillets et leur solubilisation en milieu organique. La variation de la chaîne dérivant la quinuclidine a permis de solubiliser dans l'eau les nanotubes multifeuillets, et pourrait permettre également la solubilisation des nanotubes monofeuillets. La validité de cette nouvelle voie de fonctionnalisation a été étayée par son application à différents échantillons de nanotubes multifeuillets et sa caractérisation en EELS.

4.1.5 Fonctionnalisation par les borazines

Une autre voie de fonctionnalisation des nanotubes de nitrure de bore a ensuite été développée. Elle est basée sur l'empilement de molécules composées de cycles à six chaînons de nitrure de bore à la surface des tubes. En effet, dans le hBN, les feuillets sont empilés comme dans le graphite ; l'interaction entre les feuillets est basée sur l'interaction entre les atomes d'azote d'un feuillet et les atomes de bore des feuillets immédiatement supérieur et inférieur (voir figure 1.2). On a une sorte de complémentarité entre deux cycles empilés, chaque atome d'azote donneur d'électrons interagissant avec un atome de bore lacunaire en électrons. Afin de reproduire ce type d'interaction au niveau d'une simple molécule, nous avons synthétisé des borazines, molécules formées d'un cycle à six chaînons de bore et d'azote auquel on peut fixer des groupements spécifiques soit au niveau des atomes de bore (R_1), soit au niveau des atomes d'azote (R_2). La structure générale de ces molécules et leur mode d'empilement sur le réseau de nitrure de bore sont représentés sur la figure 4.17. Le but est de fonctionnaliser les nanotubes de façon non covalente par interaction complémentaire d'une borazine avec la surface des nanotubes. Bien que les interactions mises en jeu soient différentes, ce type de fonctionnalisation des nanotubes de nitrure de bore peut être rapproché de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par empilement de molécules aromatiques (π -stacking) sur le réseau graphitique. Le choix des groupements R substituant le cycle confère à la borazine des propriétés hydrophiles ou hydrophobes pouvant permettre la solubilisation des nanotubes en milieu aqueux ou organique.

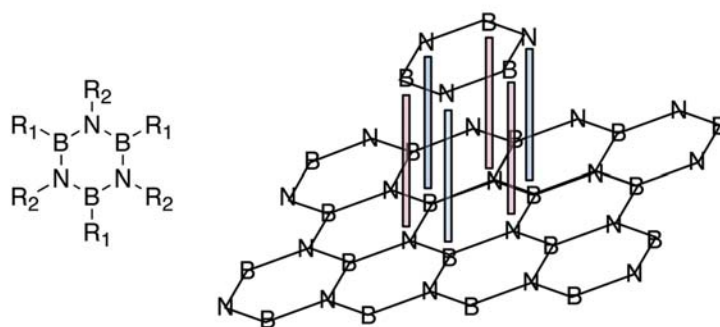
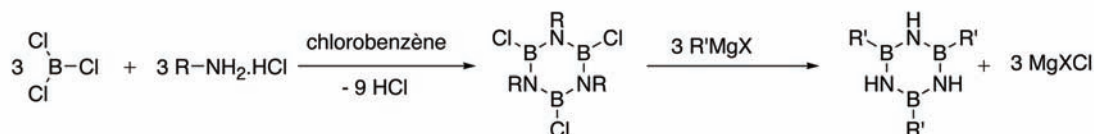


FIG. 4.17 – Structure de la borazine et représentation de l’interaction complémentaire entre le cycle borazine et le réseau BN des nanotubes.

Nous avons d’abord envisagé la synthèse de la trichloroborazine *via* une méthode décrite dans la littérature [161, 162]. Cette synthèse se fait par réaction entre une amine et le trichlorure de bore. Ensuite, la trichloroborazine obtenue peut être dérivée en substituant les atomes de chlore par des organomagnésiens. Cette séquence réactionnelle est présentée sur la figure 4.18.



amine	température	pression	base externe
méthylamine	reflux	pression atmosphérique	0
MeNH ₂ ·HCl	reflux	pression atmosphérique	0
MeNH ₂ ·HCl	reflux	tube scellé	0
octylamine	reflux	pression atmosphérique	NEt ₃

FIG. 4.18 – Première voie de synthèse envisagée pour la borazine et conditions testées

Pour ces réactions, nous nous sommes heurtés à des problèmes de caractérisation des produits formés. En effet, la plupart des travaux décrits sur ce sujet le sont dans des papiers relativement anciens et qui ne fournissent comme caractérisation que des spectres infrarouges. Ainsi, malgré les différentes conditions testées, nous n’avons jamais réussi à clairement identifier le produit désiré à partir des spectres infrarouges. De même, la réaction directe sur le milieu réactionnel brut d’un magnésien ne nous a jamais permis d’identifier clairement la formation du produit désiré.

Nous nous sommes ensuite tournés vers une autre voie de synthèse décrite dans la littérature [163]. Cette voie consiste en la formation directe de la borazine dont les atomes d’azote sont substitués à partir de l’adduit borane de l’amine correspondante comme décrit sur la figure 4.19. Nous avons ainsi synthétisé l’adduit borane de l’octylamine **1** et avons tenté sa cyclisation, mais à nouveau nous n’avons pas été en mesure de mettre en évidence l’exis-

tence du produit désiré dans le mélange obtenu.

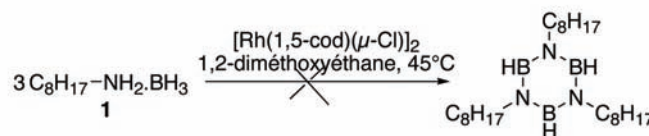


FIG. 4.19 – Deuxième voie de synthèse envisagée pour la borazine.

Enfin, grâce à la collaboration établie avec David Cornu (LMI, Lyon) dont l'équipe est spécialisée dans la synthèse des composés de nitrure de bore, nous avons pu finalement synthétiser des borazines substituées et confirmer leur structure en combinant la RMN du proton et du ^{11}B et la spectroscopie infrarouge. Cette synthèse se fait à partir de la trichloroborazine - disponible au sein de ce laboratoire - et d'une amine. Les différents composés étant très sensibles à la présence d'oxygène, les manipulations doivent être réalisées sous atmosphère d'argon sans la moindre trace d'air. Le schéma de synthèse est décrit sur la figure 4.20.

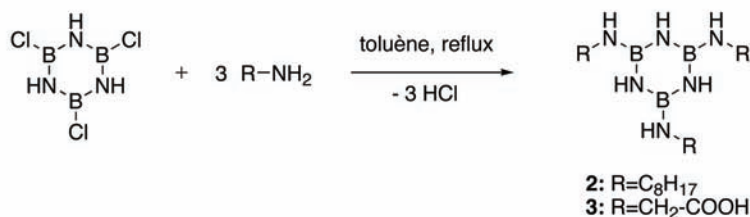


FIG. 4.20 – Troisième voie de synthèse envisagée pour la borazine.

Nous avons synthétisé deux borazines, l'une à partir de l'octylamine et l'autre à partir de l'ester *tert*-butylique de la glycine, afin de solubiliser les nanotubes respectivement en milieu organique et dans l'eau. La structure de la borazine greffée octylamine **2** a été confirmée par les différentes analyses réalisées.

En ce qui concerne la seconde borazine, la structure n'est pas celle attendue. En effet, le spectre infrarouge présente bien les vibrations correspondant à un cycle borazine (vibration NH à 3414 cm^{-1} , vibration BN à 1394 et 1370 cm^{-1} et déformation BN à 751 et 708 cm^{-1}), mais montre cependant la présence d'une amine primaire (1555 cm^{-1}). Cela suggère - de façon surprenante et non expliquée - une fixation de la glycine non pas par la fonction amine mais par le carbone central. Cette hypothèse est étayée par la présence d'un signal à $3,97 \text{ ppm}$ intégrant pour un seul proton en RMN ^1H qui correspondrait au CH lié au bore. Le spectre RMN ^{11}B présente trois massifs larges à des déplacements chimiques correspondant à des atomes de bore tétrasubstitués ($12,98$, $5,37$ et $1,12 \text{ ppm}$). Cela pourrait être lié à la présence d'atomes d'oxygène (et peut-être d'azote) libres qui peuvent complexer le bore. Les différentes analyses permettent par conséquent d'assurer que la borazine obtenue n'est pas celle désirée, mais pourraient correspondre à un greffage de la glycine *via* le carbone

central sur la borazine comme montré sur la figure 4.21.

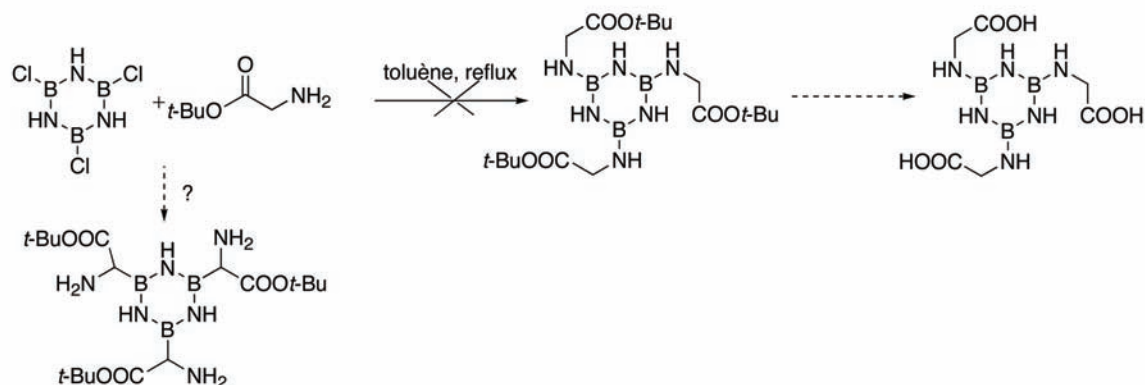


FIG. 4.21 – Synthèse de la seconde borazine.

L'interaction de la borazine **2** avec les nanotubes de nitrure de bore a été réalisée suivant le mode opératoire suivant : 1 à 3 mg de nanotubes ou de coques sont agités avec une goutte d'octylaminoborazine dans 1 mL de cyclohexane à température ambiante sous argon pendant 3 jours. Après arrêt de l'agitation, on laisse reposer l'ensemble et le surnageant est prélevé une fois la décantation terminée. Le surnageant est légèrement coloré dans le cas des nanotubes monofeuillets et des coques, incolore dans le cas des nanotubes multifeuillets. On a visiblement solubilisation des nanotubes monofeuillets et des coques en solvant organique comme attendu. Ceci a été confirmé par les études en MET qui ont mis en évidence qu'il y a nettement plus de tubes et de coques dans le surnageant des échantillons en présence de borazine que dans leurs références respectives sans borazine. En ce qui concerne les nanotubes multifeuillets, le surnageant reste incolore mais on a néanmoins solubilisation d'une partie des tubes, comme cela a pu être montré par MET (voir figure 4.22).

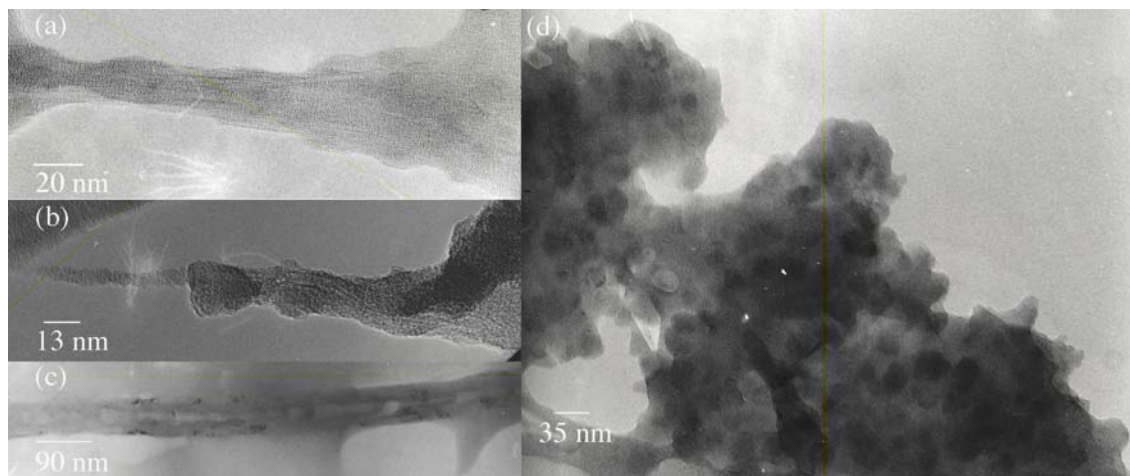


FIG. 4.22 – Images de MET des surnageants d'interaction avec l'octylaminoborazine (a) et (b) de faisceaux de nanotubes monofeuillets, (c) d'un nanotube multifeuillet de type Chen et (d) de coques.

Des expériences de dialyse de ces trois surnageants contre le cyclohexane ont conduit à une rapide agrégation des échantillons (quelques heures). La rapidité de cette dialyse suggère que l'interaction est moins forte que celle qui existait dans le cas des quinuclidines (section précédente) pour lesquelles il fallait attendre 48h de dialyse pour agréger les échantillons. La différence de force entre ces deux interactions a pu être confirmée par une étude de compétitivité entre une borazine et une quinuclidine. Ainsi, un échantillon de nanotubes monofeuillets a été suspendu dans le cyclohexane grâce à la borazine **2**, puis de la quinuclidine simple (en quantité égale à celle de borazine impliquée dans la première interaction) a été ajoutée au surnageant. Après agitation pendant quelques heures et décantation, le surnageant est devenu incolore car l'échantillon est retombé dans le culot. La borazine a ainsi été remplacée par la quinuclidine au niveau des nanotubes, ce qui confirme la hiérarchie supposée dans les forces d'interaction. Une représentation schématique de cette expérience est fournie sur la figure 4.23.

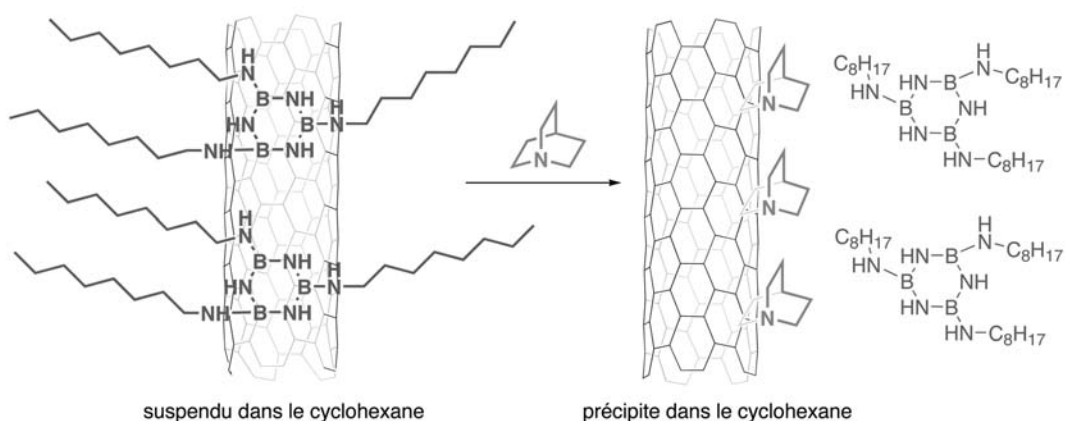


FIG. 4.23 – Représentation schématique de l'expérience de substitution de la borazine par la quinuclidine.

4.1.6 Conclusion concernant la fonctionnalisation des nanotubes de nitrure de bore

En conclusion, nous avons développé dans cette partie des méthodes de fonctionnalisation des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets transposables à différents types de nanotubes multifeuillets et de nanostructures de nitrure de bore. Notre première démarche a montré que les techniques de fonctionnalisation décrites dans la littérature sur des échantillons de nanotubes de nitrure de bore multifeuillets ne sont pas transposables directement à nos échantillons de nanotubes monofeuillets purifiés. Nous avons ensuite développé deux familles de molécules, les quinuclidines et les borazines, dont l'interaction avec les nanotubes monofeuillets a permis leur solubilisation en milieux organique et aqueux. L'efficacité de la solubilisation permise dans différents milieux par ces nouveaux intermédiaires a été prouvée par leur utilisation avec des échantillons de nanotubes multifeuillets de deux types et des échantillons de coques de nitrure de bore en plus des échantillons de nanotubes monofeuillets.

4.2 Effet de l'irradiation neutrons sur le hBN et les nanotubes de nitrure de bore monofeuillets

La boroneutrothérapie (BNT) est un traitement antitumoral qui consiste à incorporer un produit boré dans une tumeur et à l'exposer ensuite aux neutrons produits par un réacteur nucléaire. La BNT est fondée sur les réactions nucléaires induites par les neutrons thermiques sur le ^{10}B , isotope du bore d'abondance naturelle de 20%. En effet, le ^{10}B , exposé aux neutrons thermiques, va être transformé en ^7Li avec l'émission d'un rayonnement α . Le choix du bore est justifié par son importante section efficace de réaction pour les neutrons thermiques par rapport aux éléments naturels contenus dans les cellules vivantes comme l'azote, l'oxygène, l'hydrogène et le carbone. Cela favorise l'exposition de la tumeur tout en épargnant les cellules contenues dans le sang et les tissus sains. Le succès du traitement par BNT dépend principalement de la qualité du flux des neutrons incidents (géométrie en faisceau, distribution énergétique épithermique et intensité du flux suffisamment élevée), ainsi que du taux de fixation du bore dans la tumeur ou les cellules cancéreuses. Une intensité suffisamment élevée du flux des neutrons incidents est nécessaire et ne se trouve que dans les réacteurs nucléaires. L'exposition aux neutrons épithermiques conduit à une exposition de la région comprise entre la surface et une profondeur de quelques centimètres dans la tumeur. La BNT est une thérapie utilisée pour traiter des tumeurs malignes, comme le glioblastome (cancer du système nerveux central) ou, plus récemment, les mélanomes (cancers de la peau). Dans le cas des essais cliniques, on injecte aux patients un produit boré fixé à des marqueurs spécifiques des cellules cancéreuses, qui va donc se concentrer dans les cellules cibles, permettant de limiter encore plus les effets secondaires sur les cellules saines environnantes.

Les nanotubes de nitrure de bore et les coques étant des composés riches en bore que nous savons maintenant fonctionnaliser, nous avons pensé qu'ils pourraient être des candidats potentiels pour la BNT. Ainsi, nous avons voulu étudier l'effet de l'irradiation sur le composé de nitrure de bore hexagonal et des nanotubes correspondants par des neutrons thermiques.

Par ailleurs, la réaction nucléaire produite par les neutrons sur le réseau de nitrure de bore forme des atomes de lithium, connus en chimie pour être relativement labiles et faciles à substituer. Nous avons ainsi voulu exploiter la formation de ces atomes de lithium pour envisager une fonctionnalisation des nanotubes de façon covalente. En effet, l'irradiation neutrons crée un « trou » dans le réseau au niveau des atomes de ^{10}B affectés. Au maximum, un atome de bore sur cinq, donc un atome du réseau sur dix, est affecté, ce qui doit permettre de conserver la structure hexagonale d'une part et tubulaire d'autre part. Au niveau de ces défauts créés doivent exister des liaisons N-Li aisément substituables par des composés électrophiles. Ainsi, le but est de créer des liaisons covalentes entre les atomes d'azote du réseau et les molécules désirées et donc fonctionnaliser de façon covalente les nanotubes par les molécules que l'on veut. Le principe de la BNT et de la fonctionnalisation envisagée du réseau des nanotubes est présenté sur la figure 4.24.

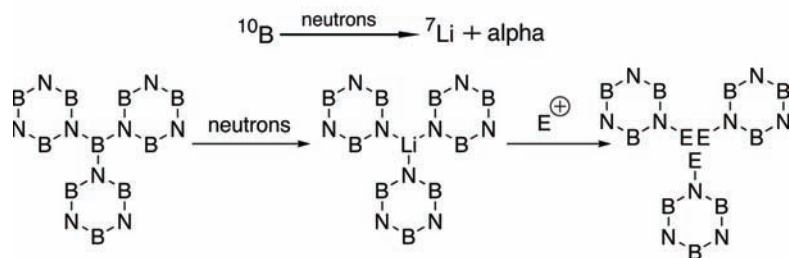


FIG. 4.24 – Principe de la BNT et fonctionnalisation envisagée du réseau BN par irradiation neutrons. E désigne un groupement électrophile.

Nous avons d’abord étudié l’effet d’une irradiation neutrons sur le réseau BN en soumettant le composé hBN à un flux de neutrons. L’irradiation du hBN et pas directement des nanotubes est justifiée par la quantité plus importante dont nous disposons et par la pureté des échantillons de hBN par rapport aux échantillons de nanotubes dont nous disposons au début du travail. L’irradiation du hBN a été réalisée en collaboration avec Olivier Ducauroy et Michael Brassart (CEA/DEN/DANS/DRSN/SEROS) au sein du réacteur Osiris du CEA à Saclay. Les conditions d’irradiation sont les suivantes :

- localisation dans un panier en seconde périphérie du réacteur avec un flux thermique de $5.10^{13}\text{n/cm}^2/\text{s}$ et un flux rapide de $6,25.10^{12}\text{n/cm}^2/\text{s}$
- temps d’irradiation : un cycle de 25 jours
- masse irradiée : 15 mg dans une ampoule en quartz scellée sous vide

Ces conditions doivent affecter 34 % des atomes de ^{10}B d’après les calculs de taux de transmutation réalisés.

L’échantillon irradié est une poudre commerciale (Aldrich) de nitrure de bore hexagonal pure à 98%.

4.2.1 Caractérisation du hBN irradié

Afin de savoir dans quelle mesure nos objectifs initiaux sont envisageables, nous avons d’abord cherché à caractériser l’effet de l’irradiation sur le hBN. Pour ce faire, nous avons utilisé une large gamme de techniques d’analyse dont les résultats sont décrits ci-après.

– ICP/MS

Cette technique (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) permet de déterminer les concentrations des différents éléments présents au sein d’un échantillon. Comme il s’agit de spectrométrie de masse, les différents isotopes d’un même noyau seront différenciables. Les analyses ont été réalisées avec Agnès Hagège (LCAM, CNRS Strasbourg). Nous avons utilisé cette technique pour déterminer les enrichissements en ^{10}B des échantillons de hBN non irradié et irradié. Afin de fournir un échantillon soluble, nous avons agité chacun des échantillons une nuit dans l’acide chlorhydrique 10% au reflux. C’est le contenu en bore de cette fraction solubilisée qui a été analysé. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.1.

L’analyse de la poudre de hBN avant irradiation fournit des proportions de ^{10}B et de ^{11}B conformes aux valeurs attendues, soit 80% de ^{11}B et 20% de ^{10}B . Après irradiation, l’analyse donne un pourcentage de 82% de ^{11}B . La diminution du pourcentage

	$^{10}\text{B}(\%)$	$^{11}\text{B}(\%)$
hBN	19,9+/- 0,5	80,1+/-0,5
hBN irradié	18,1+/-0,7	81,9+/- 0,7

TAB. 4.1 – Tableau récapitulant les résultats d'analyse ICP/MS.

d'atomes de ^{10}B au sein de l'échantillon irradié montre que les atomes de ^{10}B ont été sélectivement affectés par l'irradiation par rapport aux atomes de ^{11}B . On peut noter cependant que le taux de transmutation n'est pas aussi important que celui qui avait été fourni par les calculs, puisque si l'on avait effectivement affecté 34% des atomes de ^{10}B , les proportions finales seraient de 14 / 86. Il se peut cependant que cette différence soit également due à une sensibilité des atomes de ^{11}B à ce traitement. En effet, la transmutation des atomes de ^{10}B en ^7Li produit un rayonnement α qui peut indifféremment affecter les atomes présents.

L'ICP/MS nous a donc permis de valider la réaction préférentielle des atomes de ^{10}B par exposition aux neutrons.

– RMN solide

L'étude en RMN solide des échantillons irradiés a été réalisée avec Christophe Goze-Bac (LCVN Montpellier - UMR 5587) et Christel Gervais (LCMCP Jussieu - UMR 7574). La RMN solide réalisée sur les échantillons de hBN et de hBN irradié nous a d'abord permis de montrer l'existence de ^7Li au sein de l'échantillon irradié peu après l'ouverture de l'ampoule sous vide (voir spectre 4.25). Le spectre présente un singulet vers -2 ppm (référence : LiCl à 0 ppm) qui correspond aux atomes de lithium créés au sein de la structure par l'irradiation.

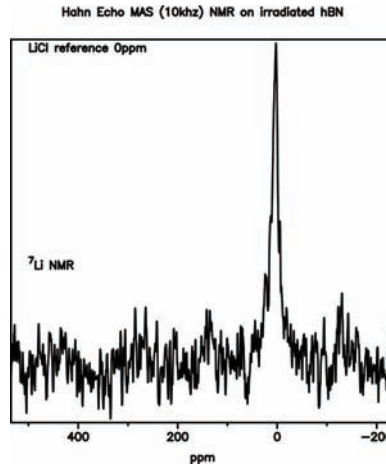


FIG. 4.25 – Spectre RMN solide ^7Li de l'échantillon de hBN irradié.

Des spectres de RMN solide ^{11}B ont également été réalisés (voir figure 4.26) pour savoir si la structure a été beaucoup affectée par l'irradiation. En RMN, le déplacement chimique est dépendant de l'environnement de l'atome considéré; comme certains atomes ont été enlevés du réseau, on s'attend à la multiplication des environnements

donc des signaux des atomes de ^{11}B .

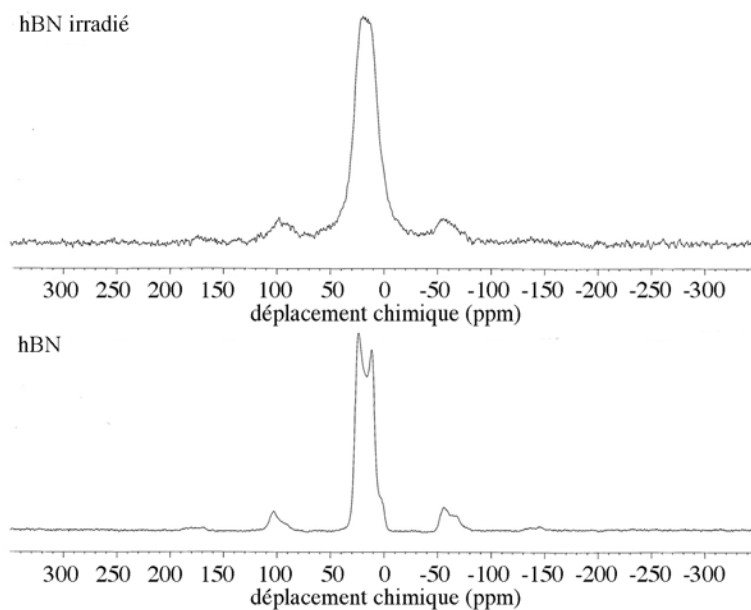


FIG. 4.26 – Spectre RMN solide ^{11}B des échantillons de hBN et hBN irradié.

D'après ces spectres, la structure n'a globalement pas été trop altérée puisqu'on retrouve un signal apparenté à celui du hBN de départ. Cependant, la forme de bicoïne caractéristique du hBN n'est pas retrouvée sur le spectre du hBN irradié. En effet, la multiplication des environnements possibles pour les atomes de ^{11}B conduit à une multiplication des déplacements chimiques et ainsi à un élargissement du pic central situé vers -20 ppm (référence : $\text{BF}_3(\text{OEt})_2$ à 0 ppm).

– Luminescence

La photoluminescence est sensible aux défauts existant dans la structure d'un échantillon. De plus, l'une des bandes principales du spectre de luminescence de hBN est associée à la présence de ces défauts. Par conséquent, la luminescence doit nous permettre de confirmer qu'on a conservé les principales composantes du spectre du hBN donc qu'on a conservé l'essentiel de la structure, et on s'attend à une augmentation de l'intensité de la bande associée aux défauts. Un spectre de photoluminescence acquis à température ambiante sur l'échantillon irradié est présenté sur la figure 4.27 et superposé avec le spectre du hBN de départ.

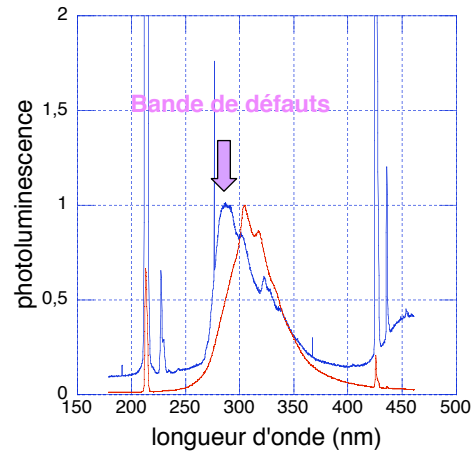


FIG. 4.27 – Spectres de photoluminescence des échantillons de hBN (courbe rouge) et hBN irradié (courbe bleue).

On retrouve comme attendu les composantes principales du spectres du hBN, sans décalage manifeste en longueur d’onde. Par contre, on a augmentation très nette de la bande associée aux défauts, ce qui est cohérent puisque l’irradiation a inséré des zones de défauts dans la structure.

– Etude microscopique

– Imagerie

L’imagerie réalisée sur l’échantillon irradié n’a pas montré de différence flagrante avec l’échantillon de hBN initial. Nous observons toujours des plaquettes de tailles et formes diverses. L’irradiation a donc causé des dommages au niveau atomique mais pas au niveau de la structure macroscopique. La figure 4.28 compare des images de cristallites réalisées sur un échantillon de hBN et sur l’échantillon irradié.

– Diffraction et expériences en champ sombre

Afin d’identifier et de quantifier les dommages induits par l’irradiation sur la structure cristalline du hBN, nous avons réalisé des clichés de diffraction sur différentes zones de l’échantillon irradié. On ne retrouve que rarement un cliché de diffraction parfait associé à la structure de hBN ; deux classes de clichés de diffraction fréquents ressortent de ces expériences (voir figure 4.29). Sur un grand nombre de clichés, on a des cercles concentriques de points, correspondant à la superposition de clichés de plusieurs réseaux. Ceci est cohérent avec une fragmentation de la structure cristalline causée par l’irradiation ; on retrouve sur les images de champ sombre (voir figure 4.29) des zones où l’on identifie un empilement de petites plaquettes qui donnerait ce genre de clichés. Sur les autres images de champ sombre, on voit des séries de zones claires sous forme de petits traits ou points alignés. Il pourrait s’agir de défauts ponctuels (boucles de lacunes) créés par l’irradiation et alignés le long des lignes de dislocation du matériau.

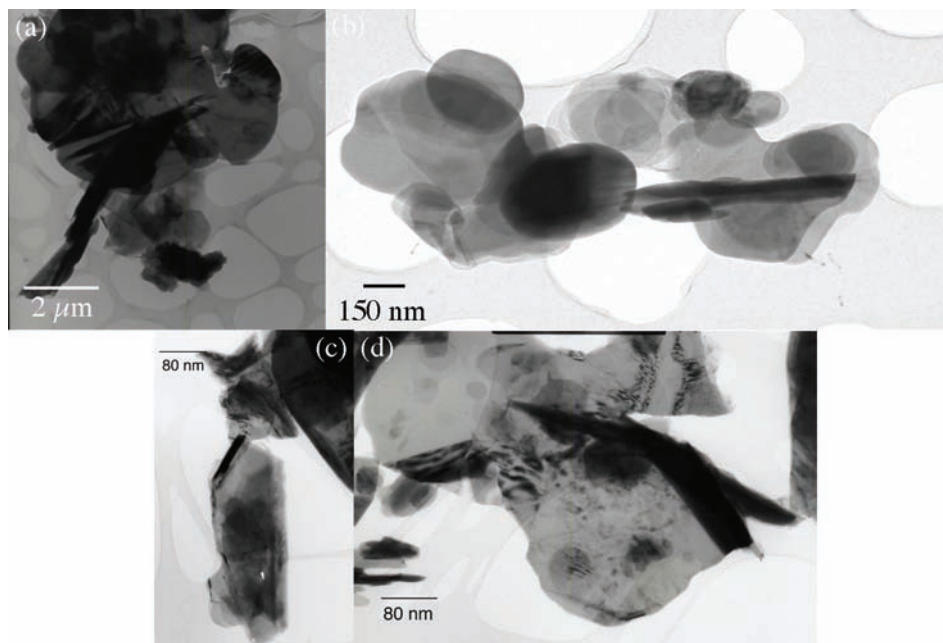


FIG. 4.28 – Images de MET des cristallites de hBN avant (a et b) et après irradiation (c et d).

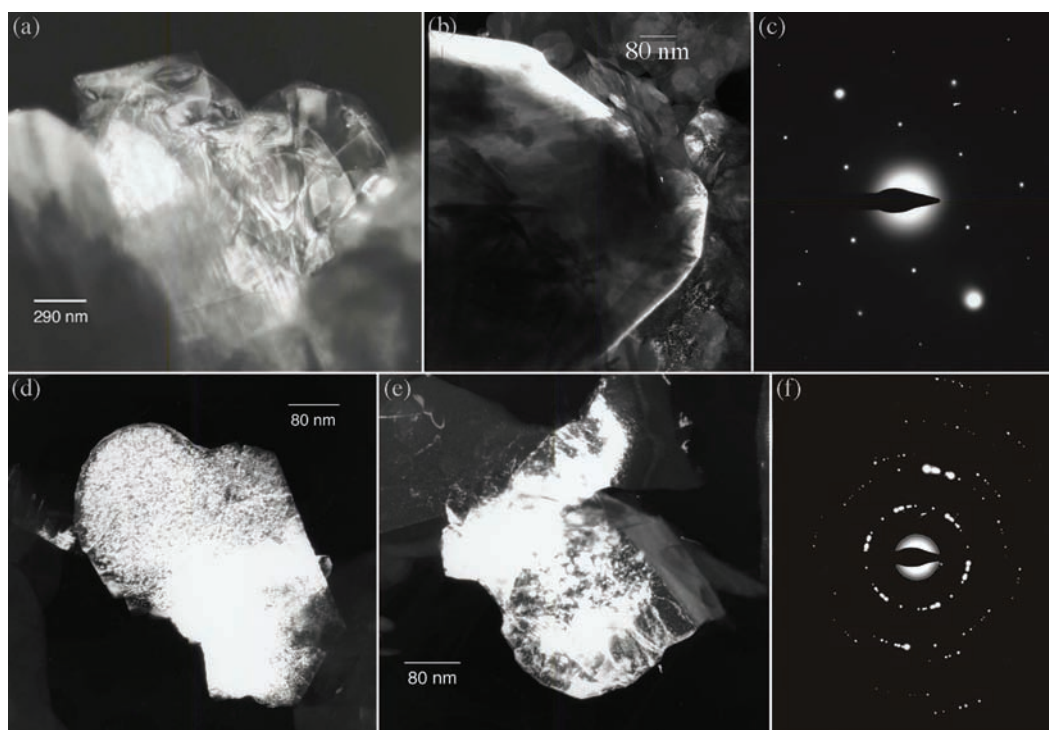


FIG. 4.29 – Images en champ sombre du hBN avant (a) et après (b,d,e) irradiation et clichés de diffraction électronique (c,f) de zones de l'échantillon irradié.

– EELS

La spectroscopie de pertes d'énergie électroniques a été utilisée pour déterminer les quantités de bore et d'azote au sein des échantillons de hBN avant et après irradiation. En effet, l'irradiation affectant spécifiquement les atomes de ^{10}B , le ratio initial B/N de 50/50 doit évoluer vers un rapport en défaveur du bore par rapport à l'azote. Il doit donc rester après le traitement moins de 50% d'atomes de bore. Des spectres ponctuels d'EELS ont été réalisés sur différentes zones des échantillons initial et irradié et sont présentés sur la figure 4.30. L'allure des seuils du bore et de l'azote sur les spectres de l'échantillon irradié est identique à celle des spectres réalisés sur le hBN initial ; cela signifie que le type de liaison chimique est inchangé et reste sp^2 après irradiation.

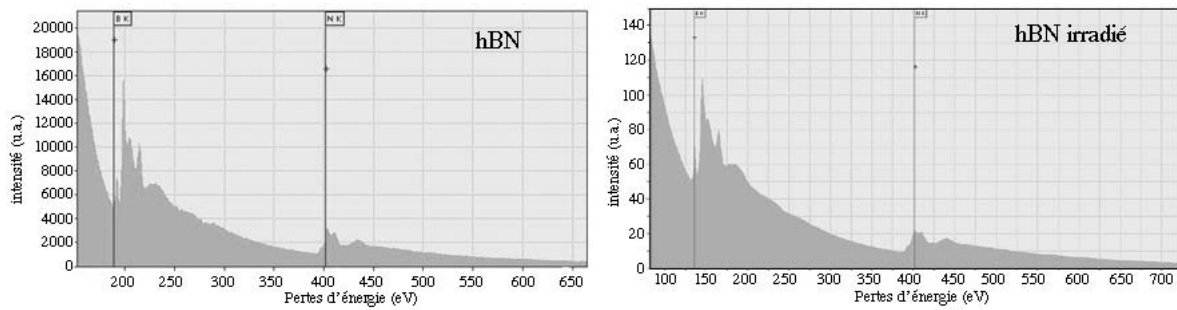


FIG. 4.30 – Spectres d'EELS ponctuels de hBN et hBN irradié.

Sur chaque spectre, une quantification de l'azote et du bore a été réalisée à partir de l'intensité des seuils d'absorption après soustraction du fond continu. Les résultats des quantifications effectuées sont réunis dans le tableau 4.2.

hBN	hBN irradié
B : 49,06 +/- 6,0	B : 44,64 +/- 5,5
N : 50,94 +/- 6,2	N : 55,36 +/- 6,8
B : 50,00 +/- 6,1	B : 45,13 +/- 5,5
N : 50,00 +/- 6,1	N : 54,87 +/- 6,7
B : 50,81 +/- 6,2	B : 46,18 +/- 5,7
N : 49,19 +/- 6,0	N : 53,82 +/- 6,6

TAB. 4.2 – Tableau présentant les valeurs de quantification de bore et d'azote en pourcentage. Chaque ligne correspond à une zone différente de l'échantillon.

Les quantifications permettent de vérifier que, contrairement au cas du hBN natif dont les proportions de bore et d'azote sont identiques aux incertitudes près, la proportion de bore dans le hBN irradié est systématiquement inférieure à celle d'azote. La combinaison de cette technique et de l'ICP/MS permet de vérifier qu'on a d'une part affecté les atomes de bore préférentiellement aux atomes d'azote et d'autre part qu'au sein des atomes de bore, on a bien affecté préférentiellement les atomes de ^{10}B .

– Raman

Toujours dans l'optique d'étudier les modifications induites au sein du réseau de nitrure de bore par l'irradiation neutrons, nous avons réalisé un spectre Raman de l'échantillon irradié. Cette étude a été réalisée avec Jean-Louis Sauvajol (LCVN Montpellier - UMR 5587). Le spectre obtenu, superposé à celui d'un échantillon non irradié, est présenté sur la figure 4.31.

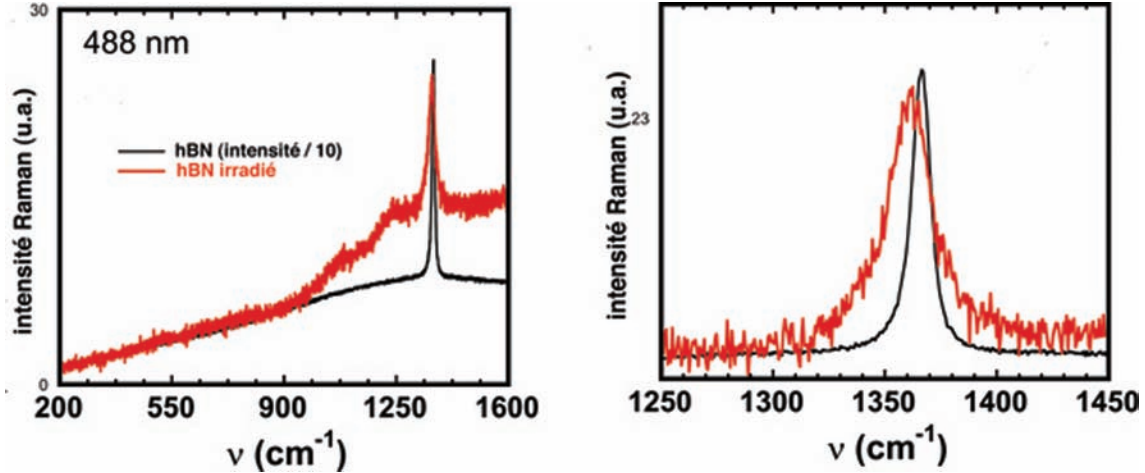


FIG. 4.31 – Spectre Raman à 488 nm de l'échantillon irradié comparé à celui du hBN non irradié. Le spectre de droite présente un recadrage du pic principal avec adaptation des intensités.

Le spectre Raman du hBN avant irradiation présente un seul singulet vers 1370 cm^{-1} . Le spectre du hBN irradié présente une intensité nettement plus faible que celui du hBN. Le pic principal subit un léger décalage vers les nombres d'onde plus faibles. De plus, on observe de nouvelles composantes larges entre 900 et 1300 cm^{-1} . Toutes ces modifications montrent que le réseau BN a été affecté par l'irradiation.

Conclusion concernant le hBN irradié

Toutes les analyses réalisées sur le hBN irradié nous ont permis de mieux comprendre la nature des défauts créés par l'irradiation au sein du réseau hBN. Ainsi, la MET, les spectres de RMN ^{11}B et les spectres de luminescence ont montré que la structure cristalline est globalement conservée, mais que l'irradiation y ajoute une importante composante de défauts, et une multiplication des environnements atomiques. La destruction de la régularité de la structure conduit à une forte perturbation du spectre Raman car les vibrations du réseau sont très affectées. Enfin, les résultats d'ICP/MS, d'EELS et de RMN ^7Li confirment que les défauts ont principalement été créés en affectant les atomes de ^{10}B et en générant des atomes de lithium, comme cela était attendu. Nous pouvons donc envisager la fonctionnalisation covalente du hBN et des nanotubes par substitution des atomes de lithium.

4.2.2 Fonctionnalisation du hBN et des nanotubes de nitrure de bore par irradiation neutrons

Après avoir vérifié la nature des défauts créés par l'irradiation neutrons sur le hBN, nous avons envisagé d'utiliser les azotes lithiés créés comme des points d'ancrage du réseau BN auxquels on peut lier de façon covalente des molécules. Ceci revient à développer une méthode de fonctionnalisation chimique covalente des nanotubes de nitrure de bore et du hBN. Différents traitements d'une poudre de hBN irradié ont été réalisés et sont présentés dans le tableau 4.3. Le traitement se fait par immersion et sonication pendant 30 minutes du hBN dans chaque condition.

Conditions de traitement du hBN irradié
eau
iodure de méthyle
méthacrylate de méthyle
chloroformate d'éthyle

TAB. 4.3 – Tableau présentant les différentes conditions de traitement du hBN irradié.

Après interaction, les échantillons ont été lavés et filtrés afin d'éliminer les excès de molécules organiques. Des études de photoluminescence ont montré que, dans la plupart des cas, l'ajout d'une molécule ne modifie pas la composante de défaut créée sur le spectre par l'irradiation. En ce qui concerne le hBN, le seul échantillon dont l'étude microscopique suggère qu'on ait pu fonctionnaliser la surface est le hBN qui a été traité par le méthacrylate de méthyle.

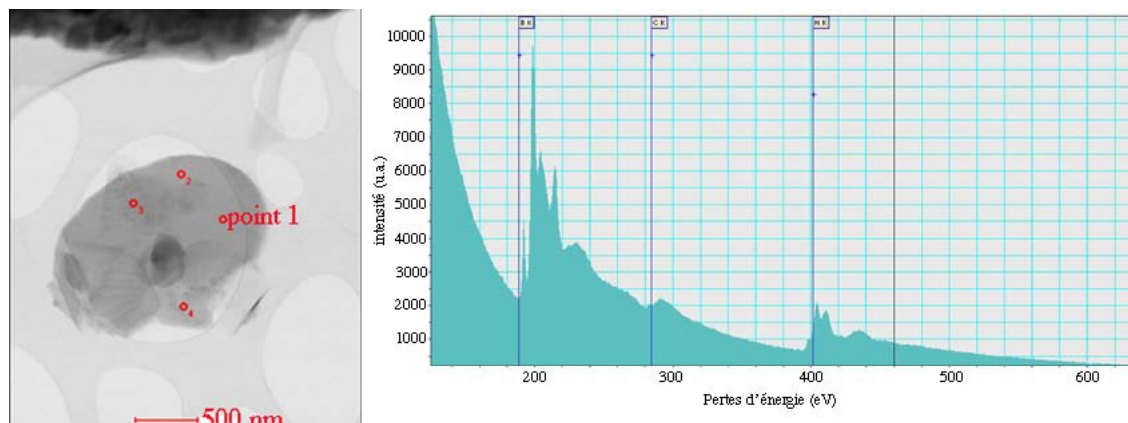


FIG. 4.32 – Image de MET d'un cristallite de hBN irradié traité par le méthacrylate de méthyle et spectre EELS réalisé au point numéroté 1.

Les analyses EELS réalisées sur cet échantillon ont montré ponctuellement la présence de carbone à la surface des plaquettes ayant été exposées au méthacrylate de méthyle, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon irradié non exposé. Le spectre ponctuel d'EELS présenté sur la figure 4.32 montre en plus des seuils K du bore et de l'azote autour de 200 et 400 eV respectivement le seuil K du carbone situé aux alentours de 300 eV. Cela suggère que les atomes de lithium ont été substitués par le méthacrylate de méthyle qui

peut alors polymériser. Le schéma 4.33 présente la réaction entre le réseau de BN irradié et le méthacrylate de méthyle et la polymérisation de celui-ci.

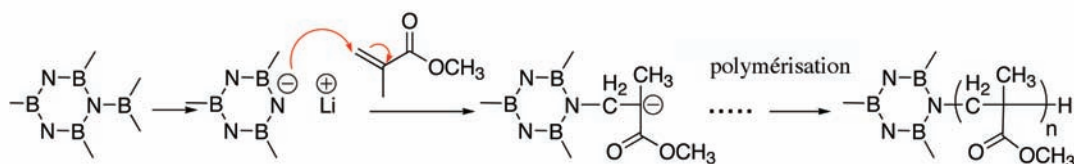


FIG. 4.33 – Schéma de l'interaction entre le réseau hBN irradié et le méthacrylate de méthyle.

En conclusion, ces essais de fonctionnalisation covalente par irradiation neutrons ne nous ont pas permis de mettre clairement en évidence l'efficacité de cette voie. Les restrictions de quantités et de fréquence liées à l'utilisation d'un réacteur nucléaire ne nous ont pas permis de réaliser assez d'essais pour poursuivre nos investigations.

4.3 Conclusion

En conclusion, nous avons au cours de ce chapitre développé deux nouvelles méthodes de fonctionnalisation non covalente des nanotubes et nanostructures de nitrure de bore et envisagé une méthode de fonctionnalisation covalente du nitrure de bore par irradiation neutrons.

Les deux premières méthodes développées ont permis la solubilisation en milieux organique et aqueux de différents types de nanotubes monofeuillets et multifeuillets, ce qui atteste de leur généralité. Il s'agit des premières méthodes permettant la fonctionnalisation chimique des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets, et, contrairement aux méthodes préalablement décrites sur des nanotubes multifeuillets de gros diamètre, elles permettent la fonctionnalisation de tous les types de nanostructures de nitrure de bore.

Dans le cadre du développement de méthodes de fonctionnalisation covalente des nanotubes, nous avons été amenés à caractériser de façon extensive les défauts créés au sein du réseau hexagonal de nitrure de bore par l'irradiation neutrons. Cette étude nous a permis de prouver que l'irradiation affecte sélectivement les atomes de ¹⁰B du réseau sans détruire la structure hexagonale. Etant donné leur richesse en atomes de bore, les nanotubes et coques de nitrure de bore peuvent donc être de bons composés potentiels pour l'utilisation en boroneutrothérapie.

Au niveau des défauts créés dans la structure, la formation d'atomes de lithium permet d'envisager la création de liaisons covalentes entre des électrophiles et le réseau de nitrure de bore. Les premiers essais de fonctionnalisation covalente du hBN par cette voie semblent montrer la fixation de méthacrylate de méthyle au réseau hexagonal. Des essais d'irradiation complémentaires pourraient permettre de valider cette nouvelle voie de fonctionnalisation covalente.

4.4 Partie expérimentale

Généralités

Les réactions conduites en milieu anhydre sont réalisées dans de la verrerie séchée à l'étuve et sous atmosphère d'azote séché sur chlorure de calcium. L'éther diéthylique (Et_2O) et le tétrahydrofurane (THF) sont distillés sur sodium /benzophénone, le dichlorométhane sur CaH_2 .

En l'absence d'autre précision, les produits commerciaux sont utilisés sans purification. Les chromatographies sur couche mince (CCM) sont réalisées sur des plaques de silice Merck 60 F254 épaisseur 0,25 mm sur support de verre. Les révélations sont effectuées par des rayonnements ultraviolets à 254 nm et/ou 365 nm, ainsi que par immersion dans une solution éthanolique à 5% d'acide phosphomolybdique ou de permanganate de potassium. Le facteur de rétention frontale (Rf) est indiqué, ainsi que la nature de l'éluant utilisé.

Les purifications par chromatographie éclair sont réalisées sur gel de silice Merck (230-400 mesh).

Les spectres infrarouge (IR) sont enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer System 2000 FT-IR. Le traitement des spectres est effectué avec le programme IR Data Manager. Les échantillons liquides sont placés entre deux pastilles de NaCl. Une pastille de KBr est préparée pour les échantillons solides. Les nombres d'onde des bandes IR sont exprimés en cm^{-1} à leur maximum d'intensité.

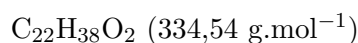
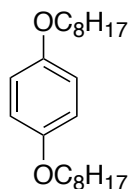
La spectroscopie en mode électrospray couplé au temps de vol est réalisée sur un spectromètre MarinerTM ESI TOF (PerSeptive Biosystems).

Les spectres RMN sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Advanced 400 dont les fréquences de résonance du proton et du carbone sont 400,133 MHz et 100,624 MHz respectivement. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au solvant de référence pour la RMN ^1H et ^{13}C . La référence des déplacements chimiques est le tétraméthylsilane (TMS). Le déplacement chimique est suivi entre parenthèses de la multiplicité du signal, de la constante de couplage (J en Hertz) si elle est mesurable, de l'intégration et de l'attribution. La multiplicité des signaux est indiquée comme suit : s pour singulet, sl pour singulet large, d pour doublet, t pour triplet, q pour quadruplet, m pour multiplet. Les spectres RMN de ^{13}C ont été tracés découplés, et la nature des carbones concernés a été déterminée par des expériences de DEPT.

La dispersion par sonication est réalisée à l'aide d'une sonde à ultrasons Branson Sonifier 450 (60 W, 20 kHz) ou d'un bain à ultrasons Branson 5210 (19 W, 47 kHz).

Synthèse du poly(*m*-phénylènevinylène-co-2,5-dioctoxy-*p*-phénylène vinylène) PmPV'

Molécule 1 : 1,4-bis(octyloxy)benzène



Mode Opérateur

A une solution d'hydroquinone (1 éq., 0,045 mol, 5 g) dans l'acétonitrile (150 mL) sont ajoutés du bromooctane (3 éq., 0,136 mol, 23,5 mL) et du carbonate de potassium (3 éq., 0,136 mol, 18,83 g). L'ensemble est porté au reflux pendant 72h. Après refroidissement, le milieu réactionnel est versé dans 500 mL d'eau, et le solide blanc qui précipite est récupéré par filtration sur fritté. Ce solide est ensuite dissous dans un minimum d'hexane chaud puis versé dans le méthanol. Le solide blanc obtenu est filtré sur fritté. On obtient **1** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de **70%** (10,54 g).

Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,9 (50 : 50 acétate d'éthyle : cyclohexane)

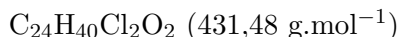
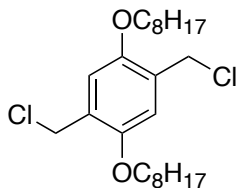
RMN ¹H : δ (ppm) : 6,83 (s, 4H, **CH** aromatiques) ; 3,90 (t, $J=6,8$ Hz, 4H, O-**CH₂**) ; 1,76 (tt, $J_1=6,8$ Hz, $J_2=7,2$ Hz, 4H, O-CH₂-**CH₂**) ; 1,50-1,40 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-**CH₂**) ; 1,39-1,22 (m, 16H, **CH₂** chaîne) ; 0,89 (t, $J=6,4$ Hz, 6H, **CH₃**).

RMN ¹³C : δ (ppm) : 153,2 (**CO** aromatiques) ; 115,4 (**CH** aromatiques) ; 68,7 (**CH₂**-O) ; 31,8, 29,40, 29,38, 29,2, 26,1, 22,7 (**CH₂** chaîne) ; 14,1 (**CH₃**).

MS/ESI⁺ : 335 (M+ H⁺).

IR : ν (cm⁻¹) : 2957 (C-H aromatiques) ; 2924, 2856 (C-H sp³) ; 1513, 1474 (C=C aromatiques) ; 1394 (C-H₃) ; 1241 (C-O) ; 1030 (C-C) ; 827 (C-H aromatiques).

Molécule 2 : 2,5-bis(chlorométhyl)-1,4-bis(octyloxy)benzène



Mode Opérateur

A une solution de **1** (1 éq., $2,3 \cdot 10^{-3}$ mol, 780 mg) dans le dioxane (15 mL) à 0°C est ajouté de l'acide chlorhydrique concentré (0,25 mL). On fait ensuite barboter du HCl gazeux quelques minutes dans la solution, puis du paraformaldéhyde (2 éq., $4,6 \cdot 10^{-3}$ mol, 138 mg) est ajouté au milieu réactionnel et l'ensemble est porté au reflux du dioxane pendant 1h. Le milieu réactionnel est repassé à 0°C, saturé par barbotage de HCl gazeux quelques minutes, puis du paraformaldéhyde (1 éq., $2,3 \cdot 10^{-3}$ mol, 69 mg) est ajouté et l'ensemble est agité au reflux du dioxane pendant une nuit. Du paraformaldéhyde (2 éq., $4,6 \cdot 10^{-3}$ mol, 138 mg) est encore ajouté au milieu réactionnel, qui est agité au reflux et avec barbotage de HCl gazeux pendant 8h puis à température ambiante toute une nuit.

Le milieu réactionnel est versé dans l'eau, le solide blanc qui précipite est filtré sur fritté. Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec comme éluants 0 : 100 puis 5 : 95 acétate d'éthyle : cyclohexane. On obtient **2** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de **18%** (179 mg).

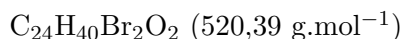
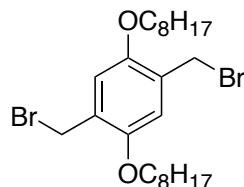
Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,6 (5 : 95 acétate d'éthyle : cyclohexane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 6,91 (s, 2H, **CH** aromatique) ; 4,65 (s, 4H, **CH₂-Cl**) ; 3,99 (t, J=6,4 Hz, 4H, **O-CH₂**) ; 1,90-1,65 (m, 4H, **O-CH₂-CH₂**) ; 1,60-1,40 (m, 4H, **O-CH₂-CH₂-CH₂**) ; 1,40-1,10 (m, 16H, **CH₂** chaîne) ; 0,91 (t, J=6,8 Hz, 6H, **CH₃**).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 150,6 (**C-O** aromatiques) ; 127,0 (**C-CH₂-Cl**) ; 114,3 (**CH** aromatique) ; 69,1 (**CH₂-O**) ; 41,3, 31,8, 29,3, 29,2, 26,1, 22,7 (**CH₂** chaîne) ; 14,1 (**CH₃**).

Molécule **2'** : 2,5-bis(bromométhyl)-1,4-bis(octyloxy)benzène



Mode Opérateur

A une solution de **1** (1 éq., $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol, 500 mg) et de paraformaldéhyde (2 éq., $3 \cdot 10^{-3}$ mol, 90 mL) dans l'acide acétique glacial (15 mL) est ajouté de l'acide bromhydrique (66%, 3 mL). L'ensemble est porté à 65°C pendant 3h. Après disparition rapide de la suspension, un précipité blanc se forme au cours de la réaction. Après refroidissement, le milieu réactionnel est versé dans de l'eau (50 mL), le précipité blanc obtenu est filtré sur fritté.

Il est ensuite dissous dans le chloroforme (10 mL) et versé dans du méthanol. Un solide blanc cotonneux est récupéré par filtration sur fritté. Par deux fois, le filtrat est refroidi dans la glace et filtré.

On obtient **2'** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de **67%** (523 mg).

Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,7 (5 : 95 acétate d'éthyle : cyclohexane)

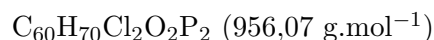
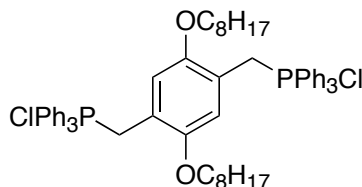
RMN ^1H : δ (ppm) : 6,86 (s, 2H, **CH** aromatiques); 4,54 (s, 4H, **CH₂Br**); 3,99 (t, $J=6,4$ Hz, 4H, O-**CH₂**); 1,82 (tt, $J_1=6,4$ Hz, $J_2=8$ Hz, 4H, O-CH₂-**CH₂**); 1,55-1,41 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-**CH₂**); 1,41-1,24 (m, 16H, **CH₂** chaîne); 0,90 (t, $J=6,8$ Hz, 6H, **CH₃**).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 150,6 (**C-O** aromatiques); 138,9 (**C-CH₂-Br**); 114,6 (**CH** aromatique); 69,0 (**CH₂-O**); 31,8, 29,3, 29,2, 28,8, 26,1, 22,7 (**CH₂** chaîne); 14,1 (**CH₃**).

MS/ESI⁺ : 521 (M+ H⁺).

IR : ν (cm⁻¹) : 2919, 2851 (C-H sp³); 1510, 1470, 1413 (C=C aromatiques); 1392 (C-H₃); 1229, 1208 (C-O); 1042 (C-C); 861 (C-H aromatiques); 688 (C-Br).

Molécule 3 : 2,5-bis(chloromthyltriphenylphoshonium)-1,4-bis(octyloxy)benzène



Mode Opératoire

A une solution de **2** (1 éq., $4,2 \cdot 10^{-4}$ mol, 181 mg) dans le DMF (10 mL) est ajoutée de la triphénylphosphine (3 éq., $1,25 \cdot 10^{-3}$ mol, 330 mg). L'ensemble est porté au reflux pendant 6 jours. Le milieu réactionnel est ensuite concentré sous vide, repris dans un minimum de dichlorométhane, et versé dans l'éther. Le solide blanc qui précipite est récupéré par filtration sur fritté.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluants 0 : 100 puis 10 : 90 méthanol : dichlorométhane. On obtient **3** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de **28%** (112 mg).

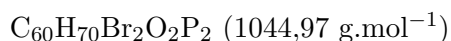
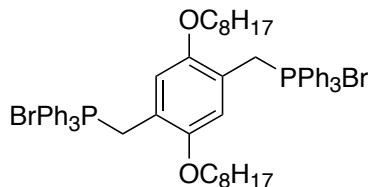
Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,1 (10 : 90 méthanol : dichlorométhane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 7,74 (sl, 6H, **CH** aromatiques de PPh_3) ; 7,63 (sl, 24H, **CH** aromatiques de PPh_3) ; 6,64 (s, 2H, **CH** aromatiques) ; 5,24 (d, $J=12,4$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{PPh}_3\text{Cl}$) ; 2,97 (t, $J=6$ Hz, 4H, O-**CH**₂) ; 1,40-0,95 (m, 24H, **CH**₂ chaîne) ; 0,89 (t, $J=6,8$ Hz, 6H, **CH**₃).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 150,3 (**C-O** aromatiques) ; 134,6, 134,0, 129,9, 117,3, 116,2, 115,6 (**C** aromatiques + $\text{CH}_2\text{-PPh}_3$) ; 67,7 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 31,5, 29,0, 28,9, 28,4, 25,6, 22,4 (CH_2 chaîne) ; 13,9 (**CH**₃).

Molécule 3' : 2,5-bis(bromométhyltriphenylphosphonium)-1,4-bis(octyloxy)benzène



Mode Opératoire

A une solution de **2'** (1 éq., $9,4 \cdot 10^{-4}$ mol, 489 mg) dans le toluène (15 mL) est ajoutée de la triphénylphosphine (2 éq., $1,9 \cdot 10^{-3}$ mol, 498 mg). L'ensemble est agité au reflux pendant 3h, puis concentré sous vide.

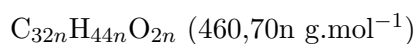
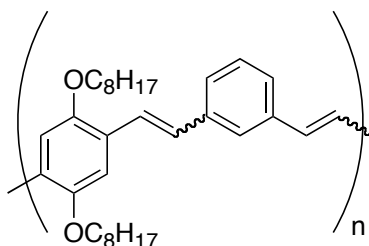
On obtient **3'** sous forme d'un solide blanc qui est utilisé sans purification additionnelle pour l'étape de polymérisation.

Caractérisation physico-chimique

RMN ^1H : δ (ppm) : 7,65 (sl, 6H, **CH** aromatiques de PPh_3) ; 7,53 (sl, 24H, **CH** aromatiques de PPh_3) ; 6,62 (s, 2H, **CH** aromatiques) ; 5,19 (d, $J=12,4$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{PPh}_3\text{Br}$) ; 2,91 (t, $J=6$ Hz, 4H, O- CH_2) ; 1,30-0,85 (m, 24H, CH_2 chaîne) ; 0,79 (t, $J=6,8$ Hz, 6H, CH_3).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 149,8 (**C-O** aromatiques) ; 134,2, 133,4, 129,4, 117,5, 116,7, 115,1 (**C** aromatiques + $\text{CH}_2\text{-PPh}_3$) ; 67,3 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 31,0, 28,5, 28,4, 27,9, 25,1, 21,9 (CH_2 chaîne) ; 13,3 (CH_3).

Molécule 4 : poly(*m*-phénylènevinylène-co-2,5-diocetoxy-*p*-phénylènevinylène)



Mode Opératoire

A une solution de **3'** (1 éq., $1,92 \cdot 10^{-3}$ mol, 2 g) dans un mélange éthanol (10 mL) : THF (10 mL) est ajouté l'isophthaldéhyde (1 éq., $1,92 \cdot 10^{-3}$ mol, 258 mg). A ce milieu réactionnel est ensuite ajoutée une solution d'éthanolate de sodium (5%, 9,5 mL) goutte à goutte de sorte que la coloration rouge disparaisse à chaque goutte. La solution devient orange puis jaune fluorescent. L'ensemble est agité à température ambiante pendant 3 jours.

Le milieu réactionnel est versé dans un grand volume de méthanol. Le fin précipité qui se forme est filtré sur fritté.

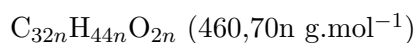
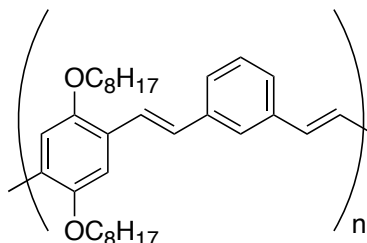
Le produit est utilisé sans purification additionnelle pour l'isomérisation.

Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,7 (10 : 90 acétate d'éthyle : cyclohexane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 7,72-7,63 (m, 2H, **CH** aromatiques) ; 7,59-7,52 (m, 1H, **CH** aromatique) ; 7,50-7,42 (m, 2H, **CH** aromatiques) ; 7,37-7,30 (m, 1H, **CH** aromatique) ; 7,22-7,00 (m, 2H, **CH=CH**) ; 6,85-6,42 (m, 2H, **CH=CH**) ; 3,77-3,40 (m, 4H, O-**CH₂**) ; 1,94-1,49 (m, 4H, O-**CH₂**-**CH₂**) ; 1,49-1,15 (m, 20H, **CH₂** chaîne) ; 0,88 (t, J=6 Hz, 6H, **CH₃**).

Molécule 5 : poly(*m*-phénylènevinylène-co-2,5-diocetoxy-*p*-phénylènevinylène)
isomérisé



Mode Opératoire

A une solution de **4** (50 mg) dans le toluène (30 mL) est ajoutée une pointe de spatule de diiode. L'ensemble est agité au reflux pendant 4h. Le milieu réactionnel est concentré sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluants 0 : 100, 2 : 98, 5 : 95, 10 : 90 puis 50 : 50 acétate d'éthyle : cyclohexane.

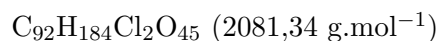
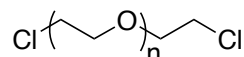
Caractérisation physico-chimique

RMN ^1H : δ (ppm) : 7,70-7,00 (m, 6H, **CH** aromatiques) ; 6,90-6,40 (m, 4H, **CH=CH**) ; 3,99 (t, $J=6,6$ Hz, 4H, O-**CH₂**) ; 1,95-1,69 (m, 4H, O-CH₂-**CH₂**) ; 1,62-1,11 (m, 20H, **CH₂** chaîne) ; 0,90 (t, $J=6$ Hz, 6H, **CH₃**).

Synthèse du PEG bis-aminé

Cette synthèse a été effectuée avec un polyéthylène glycol initial de masse molaire moyenne 2000 g.mol^{-1} , ce qui équivaut à un nombre de motifs moyen de 45. Les formules chimiques et masses molaires des différents dérivés de cette partie sont par conséquent calculées avec $n=45$.

Molécule 1 : 1,n-dichloropolyéthylène glycol



Mode Opératoire

A une solution de polyéthylène glycol (1 éq., $3,5 \cdot 10^{-4}$ mol, 700 mg) dans le toluène anhydre (5 mL) sont ajoutés du chlorure de thionyle (2,5 éq., $2,7 \cdot 10^{-3}$ mol, 200 μL) et de la pyridine (2,5 éq., $8,7 \cdot 10^{-4}$ mol, 70 μL). L'ensemble est agité au reflux pendant 3h30 puis à température ambiante pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel est concentré sous vide puis repris dans le dichlorométhane. **1** est précipité par ajout d'éther diéthylique à 0°C et filtration sous vide.

1 est obtenu sous forme d'un solide jaune clair avec un rendement de **87%** (634 mg).

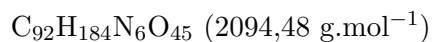
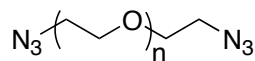
Caractérisation physico-chimique

RMN ^1H : δ (ppm) : 3,76 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$) ; 3,65 (sl, 180 H, CH_2 chaîne).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 71,3, 70,6, 70,5 (CH_2 chaîne) ; 42,7 ($\text{CH}_2\text{-Cl}$).

IR : ν (cm^{-1}) : 2889 (C-H sp^3) ; 1149, 1114 (C-C et C-O) ; 842 (C-Cl).

Molécule 2 : 1,n-diazoture de polyéthylène glycol



Mode Opérateur

A une solution d'azoture de sodium (15 éq., 45.10^{-3} mol, 2,96 g) dans le DMF (35 mL) est ajouté **1** (1 éq., 3.10^{-3} mol, 6,17 g). L'ensemble est agité à 120°C pendant 2h30. Le milieu réactionnel est concentré sous vide puis repris dans le dichlorométhane, et **2** est précipité par ajout d'éther diéthylique en excès à 0°C et filtration sous vide. **2** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de **95%** (5,97 g).

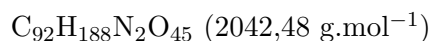
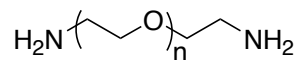
Caractérisation physico-chimique

RMN ^1H : δ (ppm) : 3,75-3,68 (m, 4H, CH_2 chaîne) ; 3,64 (sl, 176H, CH_2 chaîne) ; 3,37 (t, J=4,8 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 70,4, 70,35, 70,32, 69,9, 69,7 (CH_2 chaîne) ; 50,4 ($\text{CH}_2\text{-N}_3$).

IR : ν (cm^{-1}) : 2882 (C-H sp^3) ; 2109 (N_3) ; 1110 (C-C et C-O).

Molécule 3 : 1,n-bisaminopolyéthylène glycol



Mode Opératoire

A une solution de **2** (1 éq., $1,37 \cdot 10^{-4}$ mol, 280 mg) dans un mélange éthanol (4,5 mL) : dichlorométhane (1,5 mL) est ajoutée une pointe de spatule de palladium sur charbon. L'ensemble est purgé trois fois à l'hydrogène puis agité à température ambiante sous atmosphère d'hydrogène pendant 24h. Le palladium est filtré sur Celite, le filtrat est concentré sous vide, repris dans le dichlorométhane. **3** est précipité par ajout d'éther diéthylique en excès à 0°C et filtration sous vide.

3 est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de **29%** (81 mg).

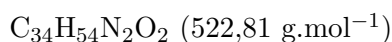
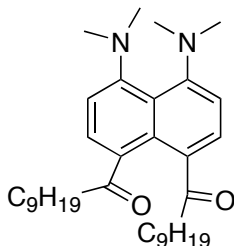
Caractérisation physico-chimique

RMN ^1H : δ (ppm) : 3,65 (sl, 176H, CH_2 chaîne) ; 3,53 (t, $J=5,2$ Hz, 4H, O- CH_2 - CH_2 - NH_2) ; 2,88 (t, $J=5,2$ Hz, 4H, CH_2 - NH_2).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 70,5 (CH_2 chaîne) ; 41,8 (CH_2 -N).

IR : ν (cm^{-1}) : 3446 (N- H_2) ; 2885 (C-H sp^3) ; 1652 (N- H_2) ; 1469 (C- H_2) ; 1113 (C-C, C-N et C-O).

Synthèse du naphthalène substitué



Mode Opérateur

A une solution de 8-bis(diméthylamino)naphthalène (proton sponge) (1 éq., $4,7 \cdot 10^{-4}$ mol, 100 mg) et de chlorure de décanoyle (3 éq., $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol, 290 μL) dans le dichlorométhane (10 mL) à 0 °C est ajouté en deux fois le chlorure d'aluminium AlCl_3 (3 éq., $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol, 187 mg). La solution initialement jaune limpide vire au rouge brique après le premier ajout puis à l'orange laiteux après le second ajout. L'ensemble est agité à température ambiante toute la nuit et la solution est alors marron limpide. La réaction est arrêtée par ajout d'une solution saturée de carbonate de potassium, la solution redevient orange. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane, les phases organiques réunies sont lavées avec une solution de soude à 10 % puis séchées sur sulfate de sodium, filtrées et concentrées sous vide.

Le brut obtenu contient un mélange de composés mono et di substitués, et différents isomères de position pour les disubstitués. Le rendement de cette manipulation n'a pas été calculé car nous nous sommes uniquement efforcés d'isoler et de caractériser certains des isomères obtenus grâce à des purifications par chromatographie sur colonne avec pour éluants différents mélanges méthanol : dichlorométhane.

Caractérisation physico-chimique

Seul le composé de double addition *para* (c'est-à-dire le produit désiré) est décrit dans cette section.

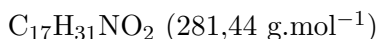
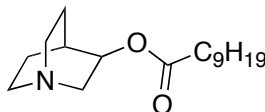
Rf : 0,8 (10 : 90 méthanol : dichlorométhane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 7,60 (d, $J=8$ Hz, 2H, CH aromatiques) ; 6,76 (d, $J=8$ Hz, 2H, CH aromatiques) ; 2,95 (t, $J=6,8$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-C=O}$) ; 2,83 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,75 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$) ; 1,32 (sl, 24H, CH_2 chaîne) ; 0,90 (t, $J=6,6$ Hz, 6H, CH_3).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 206,8 (C=O) ; 31,9, 30,8, 29,6, 26,9, 22,6 (CH_2 chaîne) ; 14,0 (CH_3).

Quinuclidines

Molécule 1 : décanoate de 1-azabicyclo[2.2.2]octyle



Mode Opératoire

A une solution de quinuclidinol (1,05 éq., $1,13 \cdot 10^{-3}$ mol, 200 mg), d'acide décanoïque (1 éq., $1,08 \cdot 10^{-3}$ mol, 186 mg) et de triphénylphosphine (1,05 éq., $1,13 \cdot 10^{-3}$ mol, 300 mg) dans le THF (10 mL) est ajouté goutte à goutte l'azodicarboxylate de diisopropyle DIAD (1,05 éq., $1,13 \cdot 10^{-3}$ mol, 222 μL). Chaque goutte se décolore, sauf les dernières ajoutées au milieu réactionnel. L'ensemble est agité à température ambiante pendant 24h puis le milieu réactionnel est concentré sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluants 0 : 100 puis 1 : 99 puis 2 : 98 puis 3 : 97 puis 5 : 95 puis 10 : 90 méthanol : dichlorométhane. **1** est obtenu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de **70%** (213 mg).

Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,4 (10 : 90 méthanol : dichlorométhane)

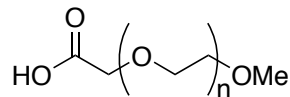
RMN ^1H : δ (ppm) : 4,81 (q, $J=4$ Hz, 1H, CH-O) ; 3,25 (dd, $J_1=8,6$ Hz, $J_2=14,6$ Hz, 1H, $\text{N-CH}_2\text{-CH-O}$) ; 3,0-2,60 (m, 5H, H quinuclidine) ; 2,29 (t, $J=7,6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-C=O}$) ; 2,02 (m, 1H, H quinuclidine) ; 1,85 (m, 1H, H quinuclidine) ; 1,70 (m, 1H, H quinuclidine) ; 1,60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$) ; 1,44 (m, 2H, H quinuclidine) ; 1,24 (sl, 12H, CH_2 chaîne) ; 0,86 (t, $J=6,4$ Hz, 3H, CH_3).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 173,3 (C=O) ; 70,2 (CH-O) ; 54,9 ($\text{N-CH}_2\text{-CH-O}$) ; 46,9, 46,0 (CH_2 quinuclidine) ; 34,3, 31,7, 29,2, 29,1, 28,9, 23,8, 22,5 (8 CH_2 chaîne + 2 C quinuclidine) ; 19,0 (CH_2 quinuclidine) ; 13,9 (CH_3).

MS/ESI $^+$: 282 ($\text{M} + \text{H}^+$).

IR : ν (cm^{-1}) : 2926, 2856 (C-H) ; 1733 (C=O) ; 1378 (C-H₃) ; 1358, 1322, 1247, 1170, 1111, 1080, 1059, 1018 (C-O, C-C et C-N).

Molécule 2 : acide méthyloxypolyéthoxyacétique



Mode Opératoire

A une solution de monométhyléther de polyéthylène glycol (1 éq., $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol, 300 mg) dans le *tert*-butanol (10 mL) est ajouté du *tert*-butanolate de potassium (20 éq., $3 \cdot 10^{-3}$ mol, 336 mg). Pour favoriser la solubilisation, l'ensemble est chauffé à 50°C pendant 30 minutes. Le bromoacétate d'éthyle (10 éq., $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol, 166 μL) est ajouté goutte à goutte au milieu réactionnel, puis le chauffage est arrêté. L'ensemble est agité à température ambiante pendant 3h. Le solvant est évaporé sous vide puis l'ensemble est agité dans une solution de soude 2M (10 mL) pendant 14h. Le milieu réactionnel est acidifié jusqu'à un pH compris entre 1 et 2, puis extrait au dichlorométhane. Le résidu est repris dans l'eau, basifié jusqu'à un pH voisin de 12 puis extrait au dichlorométhane. Afin de reprotoner la fonction acide nécessaire à l'étape suivante, le produit obtenu est agité 3h dans un mélange THF (3 mL) : HCl dans l'éther (6 mL) puis évaporé sous vide.

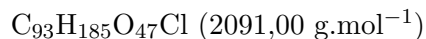
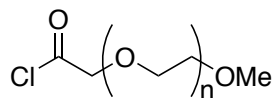
2 est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de **83%** (258 mg).

Caractérisation physico-chimique

RMN ^1H : δ (ppm) : 3,91 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 3,65 (sl, 178H, CH_2 chaîne) ; 3,55 (m, 2H, CH_2 chaîne) ; 3,37 (s, 3H, CH_3).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 174,5 (C=O) ; 71,5 ($\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 70,2 à 69,0 (CH_2 chaîne) ; 59,0 (CH_3).

Molécule 3 : chlorure d'acide méthyloxypolyéthoxyacétique



Mode Opératoire

A une solution de **2** (1 éq., $6,3 \cdot 10^{-5}$ mol, 130 mg) dans un mélange dichlorométhane (4 mL) : THF (1 mL) : DMF (26 μL) est ajouté peu à peu du chlorure d'oxalyle (5 éq., $3,2 \cdot 10^{-4}$ mol, 28 μL). Après la fin de l'effervescence, le milieu réactionnel est agité au reflux pendant 2h puis concentré sous vide.

Le solide blanc obtenu est trituré dans l'éther puis filtré sous vide.

On obtient **3** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de **91%** (120 mg).

Caractérisation physico-chimique

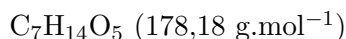
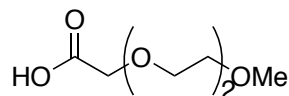
Rf : 0,4 (10 : 90 méthanol : dichlorométhane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 4,16 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-COCl}$) ; 3,75 (m, 2H, CH_2 chaîne) ; 3,65 (sl, 176H, CH_2 chaîne) ; 3,56 (m, 2H, CH_2 chaîne) ; 3,39 (s, 3H, CH_3).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 171,4 (C=O) ; 71,6 ($\text{CH}_2\text{-COCl}$), 70,6, 70,1, 68,5 (CH_2 chaîne) ; 58,7 (CH_3).

IR : ν (cm^{-1}) : 2885 (C-H₃ et C-H₂) ; 1738 (C=O) ; 1470 (C-H₂) ; 1113 (C-C et C-O).

Molécule 4 : acide méthoxydiéthoxyacétique



Mode Opératoire

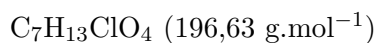
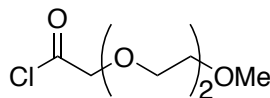
Une solution d'acide nitrique (5 g, 69 %) est chauffée à 40°C environ, puis on y ajoute du triéthylène glycol mono-méthylé (0,2 éq., $1,25 \cdot 10^{-3}$ mol, 200 μL). La température monte à 65°C, la solution devient orange et des vapeurs nitreuses se dégagent. Le chauffage est arrêté, le milieu réactionnel se maintient chaud et on ajoute alors le reste de triéthylène glycol mono-méthylé (0,8 éq., $5 \cdot 10^{-3}$ mol, 775 μL) par fractions de 100 μL environ. L'agitation et le chauffage sont arrêtés pendant 20 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite agité à 45°C pendant 1h30 puis à 80°C pendant 20 minutes. Après refroidissement, le milieu réactionnel est concentré sous vide. On obtient **4** sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de **68%** (757 mg).

Caractérisation physico-chimique

RMN ^1H : δ (ppm) : 4,23 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 3,84-3,66 (m, 8H, CH_2 chaîne) ; 3,48 (s, 3H, CH_3).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 173,3 (C=O) ; 71,4 ($\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 70,6, 70,0, 68,0 (CH_2 chaîne) ; 58,6 (CH_3).

Molécule 5 : chlorure d'acide méthoxydiéthoxyacétique



Mode Opératoire

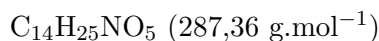
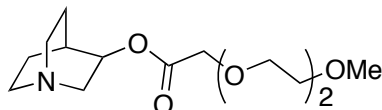
A une solution d'acide **4** (1 éq., $1,12 \cdot 10^{-3}$ mol, 200 mg) dans un mélange dichlorométhane (8 mL) : THF (2 mL) : DMF (50 μL) est ajouté goutte à goutte du chlorure d'oxalyle (5 éq., $5,6 \cdot 10^{-3}$ mol, 500 μL). La solution vire au jaune vif et on observe une forte effervescence. A la fin de l'effervescence, l'ensemble est porté au reflux pendant 2h15. Le milieu réactionnel est concentré sous vide. **5** est utilisé sans purification pour l'étape suivante.

Caractérisation physico-chimique

RMN ^1H : δ (ppm) : 4,40 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-COCl}$) ; 3,66 (m, 2H, CH_2 chaîne) ; 3,55 (m, 2H, CH_2 chaîne) ; 3,49 (t, $J=2,4$ Hz, 2H, CH_2 chaîne) ; 3,42 (t, $J=2,4$ Hz, 2H, CH_2 chaîne) ; 3,24 (s, 3H, CH_3).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 171,8 (C=O) ; 71,4 ($\text{CH}_2\text{-C=O}$) ; 70,8, 70,3, 70,1, 67,8 (CH_2 chaîne) ; 58,5 (CH_3).

Molécule 6 : méthoxydiéthoxyacétate de 1-azabicyclo[2.2.2]octyle



Mode Opératoire

A une solution d'acide **4** (1 éq., $6,7 \cdot 10^{-4}$ mol, 119 mg), de quinuclidinol (1,05 éq., $7 \cdot 10^{-4}$ mol, 124 mg) et de triphénylphosphine (1,05 éq., $7 \cdot 10^{-4}$ mol, 184 mg) dans le THF (10 mL) à température ambiante est ajouté goutte à goutte l'azodicarboxylate de diéthyle DEAD (1,05 éq., $7 \cdot 10^{-4}$ mol, 110 μL). Le DEAD se décolore au fur et à mesure de l'ajout (sauf les dernières gouttes). L'ensemble est agité pendant 22h à température ambiante puis le solvant est évaporé sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluants 0 : 100 puis 5 : 95 puis 10 : 90 méthanol : dichlorométhane. **6** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de **39%** (75 mg).

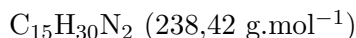
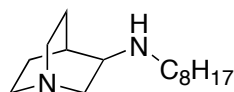
Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,7 (10 : 90 méthanol : dichlorométhane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 4,90 (m, 1H, CH-O) ; 4,18 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-C=O}$) ; 3,76 (t, $J=4$ Hz, 2H, CH_2 chaîne) ; 3,71 (t, $J=4$ Hz, 2H, CH_2 chaîne) ; 3,67 (t, $J=4$ Hz, 2H, CH_2 chaîne) ; 3,55 (t, $J=4$ Hz, 2H, CH_2 chaîne) ; 3,39 (s, 3H, CH_3) ; 3,24 (m, 1H, H quinuclidine) ; 2,90-2,62 (m, 5H, H quinuclidine) ; 2,04 (m, 1H, H quinuclidine) ; 2,90-2,78 (m, 1H, H quinuclidine) ; 1,65-1,50 (m, 1H, H quinuclidine) ; 1,45-35 (m, 1H, H quinuclidine) ; 1,35-1,20 (m, 1H, H quinuclidine).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 170,2 (C=O) ; 71,9 ($\text{CH}_2\text{-C=O}$) ; 71,5, 70,9, 70,6, 70,5, 68,7 (2 CH_2 chaîne + 3 C quinuclidine) ; 59,0 (CH_3) ; 55,0 (C quinuclidine) ; 47,2, 46,3 (2 CH_2 chaîne) ; 25,1, 24,2, 19,2 (C quinuclidine).

Molécule 7 : 3-octylamino-1-azabicyclo[2.2.2]octane



Mode Opérateur

A une solution d'octylamine (1 éq., $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol, $25 \mu\text{L}$) dans le méthanol (10 mL) est ajouté le chlorhydrate de quinuclidinone (1,5 éq. $2,25 \cdot 10^{-4}$ mol, 36 mg). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 24h puis du chlorhydrate de quinuclidinone (1,5 éq. $2,25 \cdot 10^{-4}$ mol, 36 mg) est rajouté. L'ensemble est agité à température ambiante pendant 24h, puis le milieu est porté à 0°C et du borohydrure de sodium ($2,25$ éq., $3,38 \cdot 10^{-4}$ mol, 13 mg) est ajouté. L'ensemble est agité à température ambiante pendant 4h30 puis un peu d'eau est ajouté. Après 30 min d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice avec pour éluants 0 : 100 puis 10 : 90 méthanol : dichlorométhane. **7** est obtenu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de **84 %** (30 mg).

Caractérisation physico-chimique

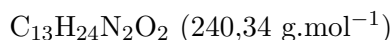
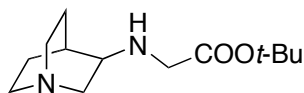
RMN ^1H : δ (ppm) : 3,41-3,28 (m, 1H, H quinuclidine) ; 3,28-3,13 (m, 1H, H quinuclidine) ; 3,13-2,98 (m, 2H, H quinuclidine) ; 2,90-2,80 (m, 2H, H quinuclidine) ; 2,64-2,51 (m, 2H, H quinuclidine) ; 2,25-2,08 (m, 2H, H quinuclidine) ; 1,90-1,80 (m, 1H, H quinuclidine) ; 1,80-1,63 (m, 1H, H quinuclidine) ; 1,63-1,50 (m, 2H, CH_2 chaîne) ; 1,24 (sl, 12H, CH_2 chaîne) ; 0,84 (t, $J=6,6$ Hz, 3H, CH_3).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 53,62 (CH_2 quinuclidine) ; 53,58 (CH-NH) ; 47,1 ($\text{CH}_2\text{-NH}$) ; 46,6, 46,0 (2 CH_2 quinuclidine) ; 31,6 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$) ; 29,3, 29,2, 29,1, 27,1, 22,5 (5 CH_2 chaîne) ; 24,2 (CH quinuclidine) ; 23,5, 18,0 (2 CH_2 quinuclidine) ; 13,9 (CH_3).

MS/ESI $^+$: 239 ($\text{M} + \text{H}^+$).

IR : ν (cm^{-1}) : 3435 (N-H) ; 2929, 2855, 2790, 2728 (C-H) ; 1377 (CH_3) ; 1101, 1058, 1027 (C-C et C-N).

Molécule 8 : 3-*tert*-butylglycino-1-azabicyclo[2.2.2]octane



Mode Opératoire

A une solution de chlorhydrate de quinuclidinone (1,5 éq., $6,2 \cdot 10^{-4}$ mol, 100 mg) dans le méthanol (10 mL) est ajouté du glycinate de *tert*-butyle (1 éq., $4,1 \cdot 10^{-4}$ mol, 56 μL). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 41h, puis refroidi à 0 °C. Du borohydrure de sodium ($2,25$ éq., $9,23 \cdot 10^{-4}$ mol, 35 mg) est alors ajouté par petites fractions au milieu réactionnel, puis celui-ci est agité à température ambiante pendant 4h puis un peu d'eau est ajouté. L'ensemble est agité 30 minutes à température ambiante puis concentré sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluants 0 : 100, 5 : 95, 10 : 90 puis 15 : 85 méthanol : dichlorométhane. **8** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de **55%** (54 mg).

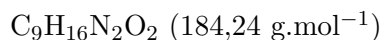
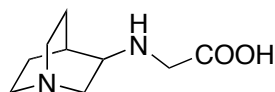
Caractérisation physico-chimique

RMN ^1H : δ (ppm) : 3,25 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-C=O}$) ; 3,18-3,05 (m, 1H, CH-NH) ; 3,00-2,65 (m, 6H, H quinuclidine) ; 2,53-2,40 (m, 1H, H quinuclidine) ; 1,98-1,82 (m, 1H, H quinuclidine) ; 1,80-1,75 (m, 1H, H quinuclidine) ; 1,75-1,60 (m, 1H, H quinuclidine) ; 1,46 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 1,40-1,32 (m, 1H, H quinuclidine).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 171,8 (C=O) ; 81,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 56,0 (CH_2 quinuclidine) ; 54,4 (CH-NH) ; 49,5 ($\text{CH}_2\text{-C=O}$) ; 47,4 (CH_2 quinuclidine) ; 46,7 (CH_2 quinuclidine) ; 28,1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 25,6 (CH_2 quinuclidine) ; 25,1 (CH quinuclidine) ; 19,5 (CH_2 quinuclidine).

MS/ESI $^+$: 241 ($\text{M} + \text{H}^+$).

Molécule 9 : 3-glycino-1-azabicyclo[2.2.2]octane



Mode Opérateur

Une solution de **8** (62 mg) dans l'acide trifluoroacétique (3 mL) est agitée à température ambiante pendant 4h puis l'ensemble qui a viré du jaune au marron est concentré sous vide. **9** est utilisé sans purification ultérieure. La déprotonation de **9** est réalisée par agitation 2h à température ambiante dans le méthanol en présence de carbonate de potassium puis filtration sur Celite.

Caractérisation physico-chimique

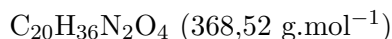
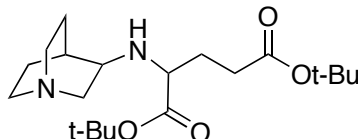
Les analyses sont réalisées avant l'étape de déprotonation. RMN ^1H : δ (ppm) : 10,54 (sl, 1H, COOH); 5,32 (sl, 2H, NH); 4,00 (s, 2H, CH₂-C=O); 3,80-3,50 (m, 2H, H quinuclidine); 3,30-3,00 (m, 5H, H quinuclidine); 2,40 (s, 1H, H quinuclidine); 2,10-1,90 (m, 1H, H quinuclidine); 1,90-1,80 (m, 1H, H quinuclidine); 1,80-1,60 (m, 2H, H quinuclidine).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 178,9 (C=O); 56,4 (CH₂ quinuclidine); 55,7 (CH-NH); 52,0 (CH₂-C=O); 48,0 (CH₂ quinuclidine); 47,4 (CH₂ quinuclidine); 26,8 (CH₂ quinuclidine); 25,9 (CH quinuclidine); 20,4 (CH₂ quinuclidine).

MS/ESI⁺ : 185 (M + H⁺).

IR : ν (cm⁻¹) : 3423 (COO-H + N-H); 1680 (C=O); 1592 (N-H); 1205, 1134 (C-C et C-N).

Molécule 10 : (1,4-dicarbotert-butyloxy)propylamino-1-azabicyclo[2.2.2]octane



Mode Opérateur

A une suspension de chlorhydrate de quinuclidinone (1,5 éq., $2,54 \cdot 10^{-4}$ mol, 41 mg) dans le méthanol (10 mL) est ajouté le chlorhydrate d'acide bis(*tert*-butyl)glutamique (1 éq., $1,7 \cdot 10^{-4}$ mol, 50 mg). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 48h puis porté à 0°C. Du borohydrure de sodium (2,25 éq., $3,83 \cdot 10^{-4}$ mol, 15 mg) est ajouté au milieu réactionnel puis l'ensemble est agité à température ambiante pendant 5h. Un peu d'eau est ajouté au milieu réactionnel puis il est agité 30 minutes à température ambiante puis évaporé sous vide. Ce brut réactionnel est repris dans le THF (10 mL) à 0°C puis du borohydrure de sodium (5,25 éq., $8,9 \cdot 10^{-4}$ mol, 35 mg) est ajouté et l'ensemble est agité 12h à température ambiante. Un peu d'eau est ajouté au milieu réactionnel puis il est agité 30 minutes à température ambiante puis évaporé sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluants 0 : 100, 5 : 95 puis 10 : 90 méthanol : dichlorométhane. **10** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de **18%** (11 mg).

Caractérisation physico-chimique

Le composé **10** est obtenu sous forme d'un mélange de 4 diastéréoisomères, énantiomères 2 à 2.

R_f : 0,8 (10 : 90 méthanol : dichlorométhane)

RMN ¹H : δ (ppm) : 4,86 (sl, 0,5H, **NH**) ; 4,36 (sl, 0,5H, **NH**) ; 3,47-3,39 (m, 0,5H, **CH-COOt-Bu**) ; 3,25-3,17 (m, 0,25H, **CH-COOt-Bu**) ; 3,14-2,99 (m, 1,25H, **CH-COOt-Bu** et **CH-NH**) ; 2,98-2,83 (m, 3H, H quinuclidine) ; 2,65-2,30 (m, 2H, H quinuclidine) ; 2,45 (t, J=7,2 Hz, 0,5H, **CH₂-COOt-Bu**) ; 2,44 (t, J=7,2 Hz, 0,5H, **CH₂-COOt-Bu**) ; 2,37 (t, J=7,2 Hz, 1H, **CH₂-COOt-Bu**) ; 2,22-2,11 (m, 1H, H quinuclidine) ; 2,10-2,00 (m, 1H, **CH₂-CH₂-COOt-Bu**) ; 1,97-1,75 (m, 2,5H, H quinuclidine) ; 1,75-1,64 (m, 1,5H, **CH₂-CH₂-COOt-Bu** et H quinuclidine) ; 1,64-1,55 (m, 2H, H quinuclidine) ; 1,47 (sl, 4,5H, **C(CH₃)₃**) ; 1,46 (sl, 9H, **C(CH₃)₃**) ; 1,45 (sl, 4,5H, **C(CH₃)₃**).

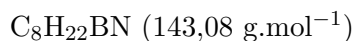
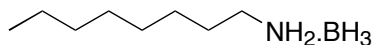
RMN ¹³C : δ (ppm) : 173,2 (**C=O**) ; 170,5 (**C=O**) ; 84,0 (**C(CH₃)₃**) ; 82,2 (**C(CH₃)₃**) ; 61,5 (**CH₂ quinuclidine**) ; 61,1, 58,4 (**CH chaîne**) ; 53,6, 53,5 (**CH₂ quinuclidine**) ; 53,0, 52,8 (**CH₂ quinuclidine**) ; 51,8, 51,7 (**CH quinuclidine**) ; 32,1, 31,8 (**CH₂ quinuclidine ou chaîne**) ;

28,9, 28,8 (**CH**₂ quinuclidine ou chaîne) ; 28,1, 28,0, 27,9 (C(**CH**₃)) ; 26,7, 25,5 (**CH** quinuclidine) ; 24,6, 24,0 (**CH**₂ quinuclidine ou chaîne) ; 23,9, 19,1 (**CH**₂ quinuclidine).

MS/ESI⁺ : 369 (M+ H⁺) ; 313 (M-O*t*Bu+H⁺).

Borazines

Molécule 1 : adduit borane de l'octylamine



Mode Opératoire

A une solution d'octylamine (1 éq., 6.10^{-4} mol, 100 μL) dans le THF (10 mL) à -40°C est ajouté goutte à goutte du complexe borane-THF (2 éq., $1,2.10^{-3}$ mol, 1,2 mL). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 17h, puis le milieu réactionnel est concentré sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice avec comme éluant le cyclohexane. **1** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de **85%** (73 mg).

Caractérisation physico-chimique

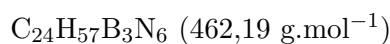
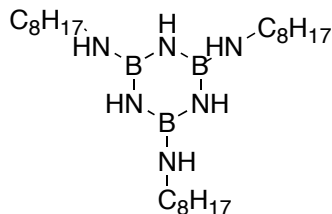
R_f : 0,7 (cyclohexane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 3,77 (t, $J=7,4$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$) ; 1,60-1,45 (tt, $J_1=7,2$ Hz, $J_2=8$ Hz, 4H, CH_2 chaîne) ; 1,45-1,30 (tt, $J_1=6,8$ Hz, $J_2=8$ Hz, 4H, CH_2 chaîne) ; 1,30-1,20 (m, 4H, CH_2 chaîne) ; 0,923 (t, $J=6,6$ Hz, 3H, CH_3).

MS/ESI $^+$: 130 ($\text{M}+\text{H}^+$).

IR : ν (cm^{-1}) : 3241 (N-H) ; 2953, 2930 (C-H) ; 1598 (N-H) ; 1416, 1337 (C-N).

Molécule 2 : octylaminoborazine



Mode Opératoire

A une solution de trichloroborazine fraîchement sublimée (1 éq., $10,9 \cdot 10^{-3}$ mol, 2 g) sous argon dans le toluène (50 mL) préalablement distillé sur sodium / benzophénone est ajoutée de l'octylamine (6 éq., $66,6 \cdot 10^{-3}$ mol, 11,4 mL). L'ensemble est porté au reflux du toluène pendant 22 h. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur fritté. On récupère sur le fritté le chlorhydrate d'octylamine en excès. Le filtrat est concentré sous vide pour donner **2** sous forme d'un liquide incolore.

Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,8 (10 : 90 méthanol : dichlorométhane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 2,9-2,75 (m, 6H, NH-CH₂) ; 2,7 (t, J=7 Hz, 3H, B-NH-B) ; 1,50-1,38 (m, 9H, CH₂-NH-B + NH-CH₂-CH₂) ; 1,28 (sl, 30H, CH₂ chaîne) ; 0,89 (t, J=6,6 Hz, 9H, CH₃).

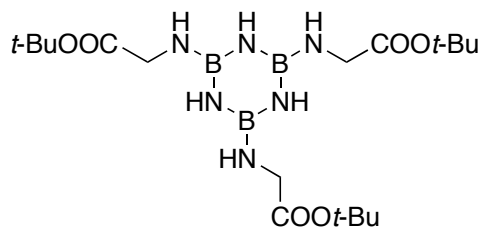
RMN ^{13}C : δ (ppm) : 33,6 (NH-CH₂) ; 31,9, 29,5, 29,4, 27,0, 22,7 (CH₂ chaîne) ; 13,1 (CH₃).

RMN ^{11}B : δ (ppm) : 25,42 (sl).

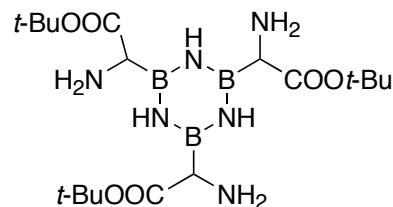
MS/ESI⁺ : 495 (M+ Na⁺, 2%) ; 240 (M-2*C₈H₁₇N+2OH+H⁺, 100% : dégradation du produit pendant l'analyse).

IR : ν (cm⁻¹) : 3433, 3350, 3290 (N-H) ; 2920, 2854 (C-H) ; 1500, 1470 (C-H) ; 1400 (B-N) ; 1000 (N-H) ; 722 (B-N).

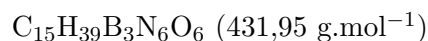
Molécule 3 : trichloroborazine + *tert*-butylglycine



Structure attendue



Structure compatible avec les analyses



Mode Opérateur

A une solution de trichloroborazine fraîchement sublimée (1 éq., $10,9 \cdot 10^{-3}$ mol, 2 g) sous argon dans le toluène préalablement distillé sur sodium / benzophénone (50 mL) est ajoutée de la *tert*-butylglycine (8 éq., $83,5 \cdot 10^{-3}$ mol, 11,4 mL). L'ensemble est porté au reflux du toluène pendant 22 h. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur fritté. On récupère sur le fritté le chlorhydrate d'amine en excès. Le filtrat est concentré sous vide pour donner **3** sous forme d'un solide orange.

Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,5 (10 : 90 méthanol : dichlorométhane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 3,97 (sl, 1H, CH-NH_2) ; 1,47 (sl, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 42,6 (CH-NH_2) ; 31,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 28,1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

RMN ^{11}B : δ (ppm) : 34,01 ; 12,98 ; 5,37 ; 1,12.

IR : ν (cm^{-1}) : 3414 (N-H), 2981 (C-H) ; 1745 (C=O) ; 1682 (C=O) ; 1555 (N-H₂) ; 1394, 1370 (B-N) ; 847 (N-H) ; 751, 708 (B-N).

Chapitre 5

Séparation des nanotubes de carbone selon leurs propriétés

5.1 Etude bibliographique de la séparation des nanotubes de carbone selon leurs propriétés

L'un des inconvénients majeurs des échantillons de nanotubes de carbone pour leurs utilisations est que, quel que soit le mode de synthèse, les nanotubes sont produits sous forme de mélange de tubes de propriétés différentes. Ainsi, on trouvera au sein d'un échantillon des tubes de chiralités différentes, donc de propriétés électroniques différentes. D'autre part, la distribution des diamètres des tubes au sein d'un échantillon brut de synthèse est généralement assez large. La plupart des méthodes de purification qui ont été développées permettent de séparer les tubes des impuretés non tubulaires, mais pas les tubes entre eux. Cependant, pour une bonne partie des applications envisagées, seul un type de tubes est pertinent. Ainsi, les nanotubes métalliques peuvent être utilisés dans la conception de matériaux à résistance électrique ultra-faible [164] tandis que les nanotubes semi-conducteurs peuvent être utilisés dans les transistors à effet de champ [165, 166]. Diverses méthodes ont par conséquent été développées pour séparer les tubes en fonction de leurs propriétés, aussi bien en termes de propriétés électroniques que de chiralité et de taille.

5.1.1 Séparation des tubes en fonction de leurs propriétés électroniques

Le type de séparation ayant suscité le plus grand nombre de travaux est la séparation des nanotubes métalliques et semi-conducteurs.

- Une des méthodes de séparation repose sur la fonctionnalisation chimique sélective par des molécules possédant une affinité plus marquée pour un type de tubes. Ainsi, l'équipe de Lee [167, 168] a développé une approche fondée sur l'attaque préférentielle des ions nitronium sur les tubes métalliques par rapport aux tubes semi-conducteurs justifiée par la plus grande densité de présence d'électrons au niveau de Fermi pour les tubes métalliques. Ces ions détruisent sélectivement les tubes métalliques et les transforment en carbone amorphe. Ainsi il est possible de récupérer par filtration uniquement les tubes semi-conducteurs. D'autre part, l'équipe de Nagase a montré la mise en suspension sélective des tubes métalliques de petit diamètre (CoMoCAT [169]) par rapport aux semi-conducteurs par dispersion dans des solutions d'amine

[170]. Tour et Smalley ont également montré que leur méthode de fonctionnalisation des nanotubes par des sels de diazonium est sélective des nanotubes métalliques [171]. En effet, le succès de cette fonctionnalisation va dépendre de la capacité des électrons proches du niveau de Fermi à stabiliser un état de transition de transfert de charge qui précède la formation de la liaison. Les nanotubes métalliques possédant une densité d'états non nulle au niveau de Fermi au contraire des nanotubes semi-conducteurs, cette voie de fonctionnalisation va engager uniquement les nanotubes métalliques. D'autres réactions ont également permis la solubilisation sélective des nanotubes semi-conducteurs ou métalliques ; quelques exemples de réactifs utilisés à cette fin sont du brome [172], des diazoniums à longue chaîne alkyle [173], des composés aromatiques [174, 175], ou des amines [176].

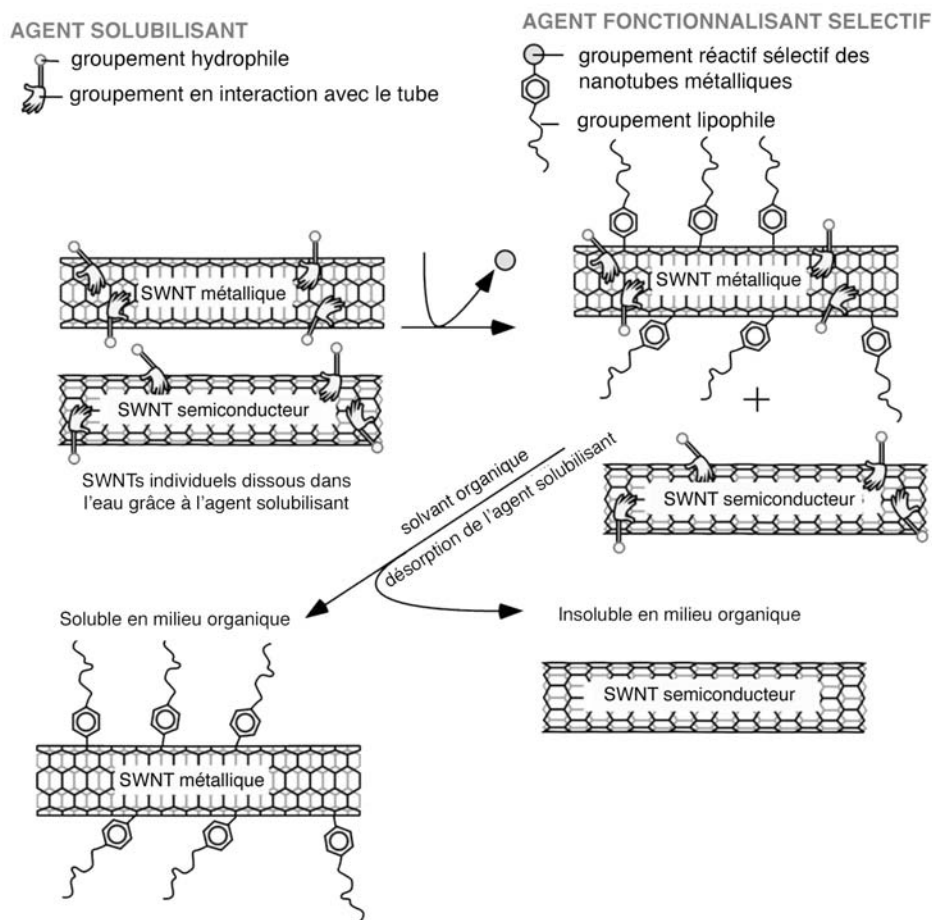


FIG. 5.1 – Principe de fonctionnalisation sélective des nanotubes de carbone métalliques par des diazoniums à longue chaîne alkyle [173].

Dans la plupart des cas de fonctionnalisation sélective d'un type de nanotubes, le caractère discriminant est la richesse des nanotubes métalliques en électrons proches du niveau de Fermi. Ces électrons servent à stabiliser des états de transition ou des complexes de transfert de charge dont la formation conduit à la réaction préférentielle.

C'est pourquoi la plupart de ces techniques permettent de fonctionnaliser des échantillons enrichis en nanotubes métalliques et les solubiliser dans divers milieux, tandis que les nanotubes semi-conducteurs restent non solubles.

- D'autres méthodes plus physiques ont également été utilisées pour séparer les tubes en fonction de leurs propriétés électroniques. Cependant, ces méthodes sont moins largement utilisées. Ainsi, l'équipe de Liu a purifié des échantillons de nanotubes semi-conducteurs en traitant un mélange de nanotubes des deux types par un plasma de méthane, ce qui entraîne une réaction d'hydrocarbonation de certains tubes [177]. Un recuit à 600 °C est ensuite réalisé pour détruire les tubes fragilisés par la réaction. La sélectivité de ce traitement dépend du diamètre des tubes : les tubes de diamètre inférieur à 1,4 nm sont tous détruits ; parmi les tubes de 1,4 à 2 nm de diamètre, seuls les tubes métalliques réagissent et sont par conséquent détruits ; enfin les gros tubes sont tous conservés. Ce traitement permet un enrichissement global en nanotubes semi-conducteurs. Le couplage avec une méthode de séparation des tubes en fonction de leur diamètre permettra d'obtenir des échantillons de nanotubes de diamètre fixé et uniquement semi-conducteurs. De plus, des séparations par diélectrophorèse [178, 179] et par métallisation sélective des tubes métalliques [180] ont été décrites. Une équipe d'IBM a également développé une méthode de synthèse sélective des nanotubes semi-conducteurs en ajoutant au procédé de synthèse une étape d'électrolyse par un courant assez faible qui permet de détruire sélectivement les tubes métalliques [216]. Enfin, l'équipe d'Harutyunyan a utilisé l'énergie microondes pour détruire sélectivement les tubes métalliques [181] à partir d'échantillons contenant les deux types de tubes.

La caractérisation des échantillons enrichis en un type de tubes se fait généralement par spectroscopie d'absorption ou par spectroscopie Raman (voir le chapitre 3).

5.1.2 Séparation des tubes en fonction de leur chiralité

Même si leurs propriétés électroniques sont dépendantes de la chiralité des tubes, le fait d'avoir isolé les nanotubes métalliques (ou semi-conducteurs) à partir d'un mélange ne signifie pas qu'on a isolé un seul type d'enroulement. En effet, il n'existe pas de correspondance directe entre les chiralités et les propriétés de conduction des tubes. La plupart des échantillons de nanotubes de carbone contiennent des tubes de toutes chiralités. Quelques méthodes de synthèse permettent de réduire l'éventail des chiralités des tubes [182, 169, 183] en sélectionnant des précurseurs carbonés et des catalyseurs de cobalt et molybdène. Les nanotubes CoMoCAT synthétisés par l'équipe de Resasco ont ainsi une gamme de chiralités relativement restreinte. Les tubes les plus abondants au sein de ces échantillons sont des tubes de chiralité $(n,m)=(6,5)$. Ces échantillons ont été utilisés par l'équipe de Zheng pour séparer les tubes selon leur chiralité *via* l'enroulement avec de l'ADN [184]. Ainsi, à l'issue d'un cycle couplant chromatographie d'échange d'ions et chromatographie d'exclusion stérique, des fractions enrichies respectivement en tubes (6,4), (9,1) et (6,5) ont été obtenues. Ce genre de méthode peut cependant difficilement être appliquée à d'autres échantillons de nanotubes à cause de leur grande diversité des chiralités.

Une méthode récente a enfin été développée par Komatsu [185] permettant de séparer des nanotubes monofeuillets de chiralités différentes grâce à l'adsorption sélective de porphyrines chirales à la surface des tubes. Les porphyrines agissent comme des nano-pinces qui enserrant les nanotubes ; la porphyrine R interagit préférentiellement avec les nanotubes dont l'enroulement forme une hélice droite, tandis que la porphyrine S interagit avec

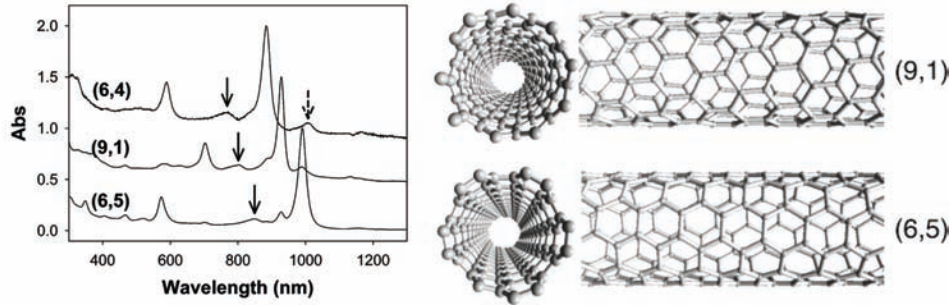


FIG. 5.2 – Représentation schématique et spectres d'absorption des fractions issues du mode de séparation des tubes en fonction de leur chiralité [184] par enroulement d'ADN.

les nanotubes dont l'enroulement forme une hélice gauche. La solubilisation sélective d'un type de tube grâce à ces molécules permet la séparation des deux types d'hélices.

5.1.3 Séparation des tubes en fonction de leurs dimensions

Enfin, une autre caractéristique des échantillons de tubes est leur dispersion en diamètres et longueurs. Certaines applications nécessitant des tubes de morphologie précise ou au moins déterminée, quelques méthodes ont été développées pour séparer les tubes en fonction de leur taille ou enrichir les échantillons avec un type de tubes. Il est intéressant de noter que, parmi les méthodes de séparation déjà décrites ci-dessus, certaines sont dépendantes du diamètre et permettent indifféremment une séparation en fonction des propriétés électroniques ou du diamètre [177, 167]. La séparation des tubes en fonction de leurs propriétés électroniques apparaissant plus utile, c'est généralement sur cet aspect que l'accent est mis, mais en fonction de ce qu'on recherche il peut être intéressant de prendre en compte l'effet de dimension.

De plus, d'autres techniques ont été mises à profit pour séparer spécifiquement les tubes selon leur taille ou enrichir un échantillon en un type de tubes. D'abord, l'électrophorèse capillaire [186] de tubes suspendus par un polymère ou un surfactant en milieu aqueux a permis de différencier les tubes en fonction de leur taille. D'autre part, l'ultracentrifugation d'échantillons de nanotubes mis en suspension par interaction avec l'ADN et dans des gradients de densité a permis de les séparer en fonction de leur diamètre [187]. Enfin, l'équipe de Du a montré qu'un traitement avec une solution acide mixte composée d'acides sulfurique et nitrique permet d'enrichir les échantillons en tubes de gros diamètres [188]. En effet, l'oxydation va affecter en priorité les nanotubes de plus petits diamètres, comme le montrent les histogrammes de la figure 5.3.

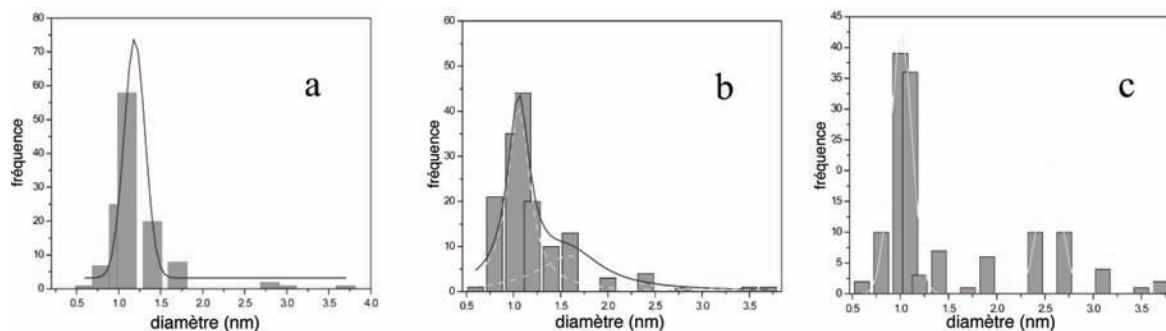


FIG. 5.3 – Histogrammes des distributions de taille pour les nanotubes de carbone oxydés en fonction du temps (a) 0h, (b) 14h, (c) 96h [188].

En conclusion, différentes méthodes ont été développées pour isoler des nanotubes ayant des propriétés uniques à partir de mélanges, qu'il s'agisse de propriétés électroniques, de chiralité ou de taille des tubes. Certaines méthodes permettent à la fois une sélection des propriétés électroniques et des tailles de tubes. Cependant, aucune de ces méthodes n'est universelle et par conséquent le développement de nouvelles méthodes de séparation des tubes est toujours un sujet d'actualité.

Deux nouvelles méthodes de séparation des tubes en fonction de leur diamètre et de leurs propriétés électroniques ont été envisagées dans le cadre de ce travail et sont présentées dans ce chapitre.

5.2 Etude de l'irradiation micro-ondes de nanotubes de carbone sous atmosphère de gaz rare.

La première méthode que nous avons envisagée est de type physique et consiste à irradier les nanotubes de carbone avec l'énergie micro-ondes.

Hormis le diamant, les différentes formes de carbone interagissent fortement avec l'énergie micro-ondes et sont capables de transformer l'énergie électromagnétique en chaleur. Ainsi, par exemple, le graphite a pu être utilisé pour initier et catalyser des réactions chimiques sous irradiation micro-ondes [189, 190, 191, 192]. Il est également largement utilisé en tant que support de catalyseur ou agent absorbant mélangé au catalyseur [193]. En effet, le graphite absorbe l'énergie micro-ondes et la restitue au milieu environnant sous forme de chaleur, ce qui permet d'activer le catalyseur et/ou d'initier et accélérer les réactions chimiques.

Cette partie est issue de l'observation initiale faite au laboratoire (SCBM - CEA Saclay) selon laquelle des nanotubes de carbone de différents types placés dans un four à micro-ondes domestique scintillent et rougeoient sous air. Par contre, sous pression atmosphérique de gaz rare, c'est-à-dire argon, hélium ou néon, lors de l'irradiation micro-ondes, on a formation d'un plasma diffus dont la couleur va dépendre du gaz engagé. Ainsi, les nanotubes de carbone sous irradiation micro-ondes ont pu être utilisés au laboratoire pour d'une part catalyser des réactions chimiques en phase liquide et d'autre part catalyser des réactions de marquage isotopique en phase gazeuse.

Cette partie décrit les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de l'allumage de plasmas initié par la présence des nanotubes de carbone. Ainsi, un montage expérimental dédié a tout d'abord été développé pour caractériser ce phénomène. Ensuite, la comparaison de différentes nanostructures carbonées en tant qu'agent initiateur de l'allumage a mis en évidence la nette supériorité des nanotubes. Enfin, l'effet de l'irradiation et du plasma formé sur la structure des tubes engagés a montré un enrichissement des échantillons en nanotubes de taille donnée.

5.2.1 Montage expérimental

La première observation de l'allumage d'un plasma lors de l'irradiation de nanotubes de carbone sous atmosphère de gaz rare a été réalisée au laboratoire dans un four à micro-ondes domestique. Afin d'étudier ce phénomène de façon plus rigoureuse, nous avons d'abord développé un montage expérimental spécifique. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Bertrand Bazin et Samuel Saada (CEA Saclay/DRT/LIST). Le montage est composé d'un générateur micro-ondes à 2,45 GHz et d'un guide d'ondes rectangulaire équipé de trois stubs et d'un court-circuit pour l'adaptation de l'onde. Le guide d'ondes est percé de part en part sur son côté le plus large et un tube en quartz, dans lequel l'échantillon est déposé, le traverse. Dans la mesure où l'initiation de plasma se fait à pression atmosphérique, il n'est pas utile que ce tube en quartz soit relié à un système de régulation de pression. L'introduction d'un gaz donné dans le tube est réalisée simplement par balayage du tube en quartz contenant l'échantillon par le gaz concerné puis fermeture du système et adaptation d'une baudruche gonflée avec du gaz à une extrémité du tube. Ainsi, si la pression varie en cours d'expérience, il n'y a pas de risque d'explosion du réacteur puisque la surpression sera absorbée par la baudruche. La figure 5.4 présente une photographie et un schéma du

montage mis en place pour cette étude.

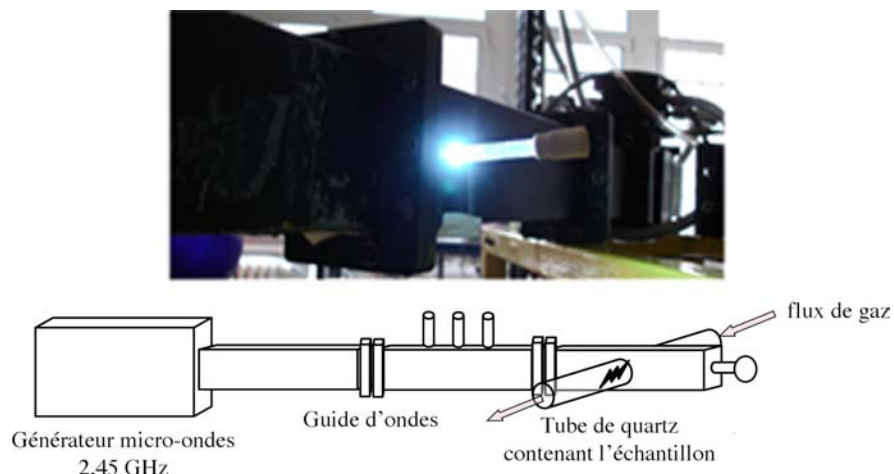


FIG. 5.4 – Photographie et schéma descriptif du montage mis en place pour l'étude de l'initiation de plasmas grâce aux nanotubes de carbone.

Dans une expérience typique, ce montage est utilisé pour l'irradiation d'un échantillon de 3 mg de matériau carboné à des puissances s'échelonnant de 0 à 1000W. La puissance est augmentée par palier de 200W et l'adaptation de la cavité par le court-circuit est réalisée à chaque palier, jusqu'à allumage du plasma. L'émission du plasma étant très intense et le chauffage concomitant important, le plasma n'est conservé allumé que quelques secondes d'affilée. La conservation des conditions de puissance et de cavité permet le rallumage instantané du plasma lors du rallumage du générateur micro-ondes.

5.2.2 Etude de l'initiation du plasma et avantage des nanotubes de carbone

Nous avons étudié plusieurs types d'échantillons de nanotubes de carbone. Deux échantillons de nanotubes monofeuillets (Mer et HiPCo), un échantillon de nanotubes bifeuillets et un échantillon de nanotubes multifeuillets ont été utilisés.

Les caractéristiques de chaque échantillon de nanotubes sont récapitulées dans le tableau 5.1.

type de tubes	source	mode de synthèse	diamètre	longueur
monofeuillets	CNI	HiPCo	0,6 à 1,4 nm	10 à 50 μm
monofeuillets	Mer Corporation	arc électrique	1,2 à 1,4 nm	10 à 50 μm
bifeuillets	Nanocyl	CCVD	3,5 nm	1 à 10 μm
multifeuillets	N-TEC	arc électrique	5 à 50 nm	10 à 50 μm

TAB. 5.1 – Echantillons de nanotubes utilisés.

Afin de valider l'apport des nanotubes de carbone pour l'initiation de plasmas micro-ondes de gaz rares à pression atmosphérique, nous avons étudié également d'autres nanostructures carbonées, le graphite et le noir de carbone, afin de comparer les phénomènes.

En effet, contrairement à ce qu'il se passait dans le four à micro-ondes domestique, le plasma a pu être allumé à pression atmosphérique dans notre montage avec du graphite sous atmosphère d'argon.

Le tableau 5.2 résume les puissances nécessaires à l'allumage du plasma en fonction de la substance carbonée utilisée. Ce tableau montre clairement que la puissance nécessaire à l'allumage est plus grande pour le graphite et le noir de carbone que pour les nanotubes.

	taille	Argon	Hélium
diamant	250 nm	pas de plasma	pas de plasma
graphite 1	1 à 20 μm	600W	400W
graphite 2	1 à 2 μm	400W	600W
noir de carbone	250 à 550 nm	400W	600W
nanotubes multifeuillets		200W	400W
nanotubes bifeuillets		400W	600W
nanotubes monofeuillets HiPCo		400W	600W
nanotubes monofeuillets Mer		200W	400W

TAB. 5.2 – Puissances nécessaires à l'allumage du plasma en fonction de la structure carbonée et du gaz utilisés.

De plus, l'allumage du plasma ne se fait pas de la même façon en présence de tubes que pour les autres cas. En effet, lorsque les nanotubes sont soumis à l'irradiation micro-ondes, le premier phénomène est une scintillation blanche des tubes puis un rapide allumage du plasma si la puissance micro-ondes est suffisante. Si la puissance n'est pas suffisante, le fait de poursuivre l'irradiation ne permet pas l'allumage. Il est par conséquent possible d'avoir scintillation sans allumage du plasma.

Par exemple, pour les nanotubes de type HiPCo sous argon, à 200W, on observe une scintillation forte mais, quelle que soit la durée d'irradiation, le plasma ne s'allume pas. Il est indispensable d'augmenter la puissance à 400W pour observer l'allumage immédiat du plasma.

En ce qui concerne le graphite et le noir de carbone, par contre, on a d'abord rougeoiement des structures puis allumage du plasma. A partir de la puissance à laquelle on a rougeoiement, si le plasma ne s'allume pas rapidement, la poursuite de l'irradiation permet finalement l'allumage.

Par exemple, pour le noir de carbone, à 400W, on observe d'abord un rougeoiement qui va s'amplifier au fur et à mesure de la poursuite de l'irradiation et va finalement permettre l'allumage du plasma. L'allumage dans ce cas semble dominé par un effet thermique. Ainsi, le matériau carboné sous irradiation peut transformer l'énergie électromagnétique en chaleur, ce qui entraîne un échauffement local du gaz autour des particules. La poursuite de l'irradiation échauffe de plus en plus le gaz, qui peut alors s'ioniser localement et créer de petits arcs à la surface des particules carbonées. L'ionisation globale du gaz et la formation du plasma diffus sont des conséquences instantanées de ces petits arcs.

En ce qui concerne les nanotubes, comme on se place à des puissances inférieures, l'effet thermique n'est probablement pas suffisant pour ioniser le gaz à partir du chauffage localisé au niveau des tubes. Dans la mesure où le comportement des nanotubes à l'allumage est différent de celui du graphite, on peut penser qu'il existe (au moins) un autre effet qui

facilite l'allumage et que nous allons essayer d'interpréter dans la section suivante.

5.2.3 Interprétation de ce phénomène : l'émission de champ

L'émission de champ est un effet quantique dans lequel, sous un champ électrique externe suffisant, des électrons peuvent traverser la barrière d'énergie par effet tunnel et rejoindre un niveau vide. On a ainsi émission d'électrons. Contrairement à l'émission thermionique (approche classique d'émission d'électrons dans laquelle les électrons sont émis à partir de filaments chauffés), aucun chauffage n'est nécessaire et le courant émis est contrôlable par le champ extérieur.

Les nanotubes de carbone sont de bons candidats pour l'émission de champ [194, 195, 210]. En effet, ils regroupent différentes propriétés favorisant l'émission d'électrons :

- un rapport d'aspect lié à la géométrie des tubes qui est extrêmement favorable
- une tension seuil très faible par rapport à d'autres matériaux classiquement utilisés pour l'émission de champ
- une grande résistance de la structure du tube qui n'est pas altérée même si le courant d'émission est très élevé
- une stabilité de l'émission même à haute température. En effet, pour un métal, la résistance augmente avec la température, ce qui produit plus de chaleur pour un courant plus élevé. Par contre, la résistance des nanotubes de carbone diminue quand la température augmente, et ainsi l'augmentation de température n'est pas un élément limitant.

Ainsi, les nanotubes de carbone métalliques sont des émetteurs idéaux.

Même si le phénomène est favorisé pour les nanotubes métalliques, les deux types de nanotubes, métalliques et semi-conducteurs, sont capables d'émettre des électrons.

L'émission de champ des nanotubes de carbone a été mise à profit pour créer différentes applications, incluant par exemple des tubes à décharge, des sources de rayons X et des écrans plats.

Nous avons observé dans nos expériences que l'irradiation micro-ondes de nanotubes de carbone sous atmosphère de gaz rare à pression atmosphérique conduit à la formation d'un plasma. Un plasma résulte de l'ionisation d'un gaz. Ainsi, si un gaz est suffisamment chauffé, les électrons des couches extérieures peuvent être arrachés lors des collisions entre particules, ce qui produit le plasma. L'initiation de plasmas micro-ondes de gaz rares se fait généralement à pression réduite.

Sous irradiation micro-ondes, les nanotubes de carbone vont pouvoir émettre des électrons. Les gaz rares étant des gaz relativement faciles à ioniser, ces électrons émis par les nanotubes sont suffisants pour ioniser le gaz à pression atmosphérique. Ainsi, l'émission d'électrons par les nanotubes de carbone permet l'initiation de plasmas de gaz rares à pression atmosphérique. Cet effet est décisif pour les nanotubes comparés à d'autres structures carbonées en raison de leur rapport d'aspect qui est plus favorable. Les différences d'efficacité entre les différents types de nanotubes étudiés sont liées à leur capacité à émettre des électrons, qui va varier d'un échantillon à l'autre.

5.2.4 Effet de l'irradiation sur les nanotubes de carbone

Nous avons donc mis en évidence que l'émission d'électrons par les nanotubes de carbone sous champ micro-ondes permet l'allumage de plasmas de gaz rares à pression atmosphérique. Ce phénomène n'étant reproductible qu'un nombre de fois successives limité à partir du même échantillon de nanotubes, nous avons étudié l'effet de ces émissions sur les nanotubes de carbone.

Spectroscopie d'émission

Lors des différents essais d'allumage de plasmas réalisés, nous avons d'abord constaté une modification de la couleur du plasma selon que l'on est sous atmosphère statique de gaz rare ou que l'on fait passer un flux de gaz dans le tube en quartz. Ainsi, pour l'hélium, le plasma formé est à dominante violette sous flux de gaz, et blanchit quand on se place en conditions statiques. Afin de rationaliser ce changement de couleur, nous avons mesuré le spectre d'émission du plasma dans les deux conditions. Les spectres correspondants sont présentés sur la figure 5.5.

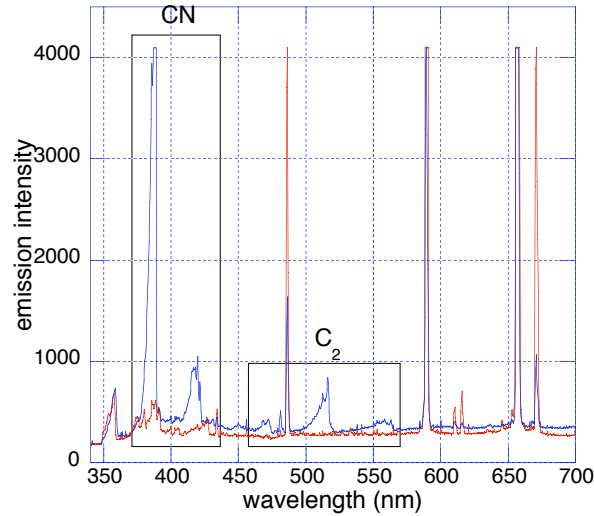


FIG. 5.5 – Spectres d'émission du plasma créé sous atmosphères statique (bleu) et dynamique (rouge) d'hélium.

La comparaison des spectres acquis pour les deux types d'atmosphère met en évidence l'existence de pics supplémentaires sous atmosphère statique. Seule la zone d'intérêt du spectre est présentée sur la figure 5.5, les autres zones du spectre ne montrent que les pics associés à l'hélium dans les deux cas. Ces nouveaux pics sont identifiés comme deux séries :

- un pic fin à 389 nm et un signal plus large autour de 420 nm : ces deux signaux ont été identifiés comme le doublet violet de CN.
- trois massifs autour de 475, 517 et 560 nm : il s'agit du triplet caractéristique de C₂.

Ainsi, en conditions statiques, on a existence dans le plasma d'espèces carbonées CN et C₂ en plus de l'hélium. Ces deux espèces sont classiquement observées en spectroscopie d'émission des plasmas contenant du carbone. Ainsi, cette étude suggère que l'irradiation

micro-ondes des nanotubes de carbone entraîne une vaporisation partielle de ceux-ci. Cela semble cohérent dans la mesure où il a été montré que l'émission de champ d'un nanotube de carbone peut conduire à sa vaporisation [195]. Dans la mesure où, après irradiation, l'échantillon a macroscopiquement la même apparence, nous avons réalisé une étude de MET pour déterminer dans quelle mesure les tubes sont affectés par cette irradiation.

Microscopie électronique en transmission

Nous avons étudié les échantillons de nanotubes monofeuillets HiPCo avant et après irradiation micro-ondes en MET. Le choix du type de nanotubes s'est porté sur les nanotubes HiPCo à cause de leur grande dispersité initiale de diamètres qui les rend plus adaptés pour la caractérisation par spectroscopie Raman, et qui nous permet de déterminer si l'irradiation a un effet sur le diamètre des tubes ou sur un type de tubes de diamètre donné. L'allure globale des échantillons de nanotubes HiPCo en MET est similaire avant et après irradiation micro-ondes comme présenté sur la figure 5.6. Dans les deux cas, on observe à peu près la même densité de tubes, et une analyse plus fine des tubes ne montre aucune amorphisation, ni réduction de longueur ou création de défauts visibles. Cependant, des statistiques de diamètres réalisées sur une centaine de tubes imagés en MET dans chaque cas ont montré que si le diamètre moyen des tubes HiPCo initiaux est de 1,06 nm, après irradiation à 850 W avec notre montage, il est porté à 1,17 nm. Cet effet a été confirmé par l'étude d'un échantillon de nanotubes HiPCo irradié dans le four à micro-ondes domestique sous air (conditions plus violentes) et au sein duquel le diamètre moyen des tubes est de 1,30 nm. De plus, la distribution des diamètres, initialement de 0,8 à 1,4 nm, s'affine après irradiation. Ceci semble indiquer qu'on a disparition des nanotubes de plus petit diamètre. Ce résultat, confronté à celui de la spectroscopie d'émission, suggère qu'on a vaporisation par effet de champ des nanotubes de plus petit diamètre dans notre expérience.

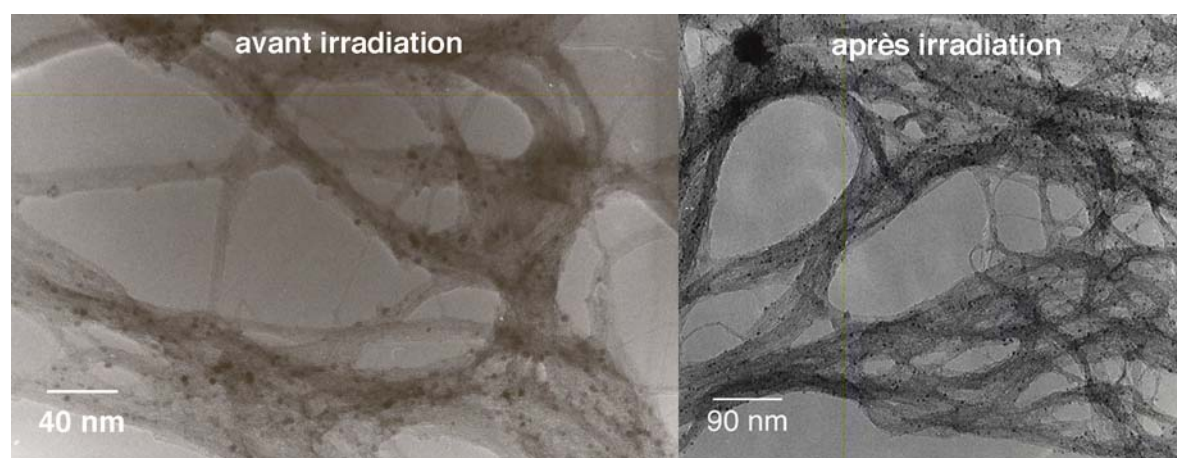


FIG. 5.6 – Images de MET des échantillons de nanotubes de carbone HiPCo avant et après irradiation micro-ondes.

La distribution des diamètres des tubes contenus dans l'échantillon en fonction de la puissance micro-ondes à laquelle il a été soumis a été étudiée par des statistiques de taille réalisées sur une cinquantaine de tubes pour chaque puissance. Les histogrammes de ces répartitions sont représentés sur la figure 5.7 et montrent que plus la puissance micro-ondes

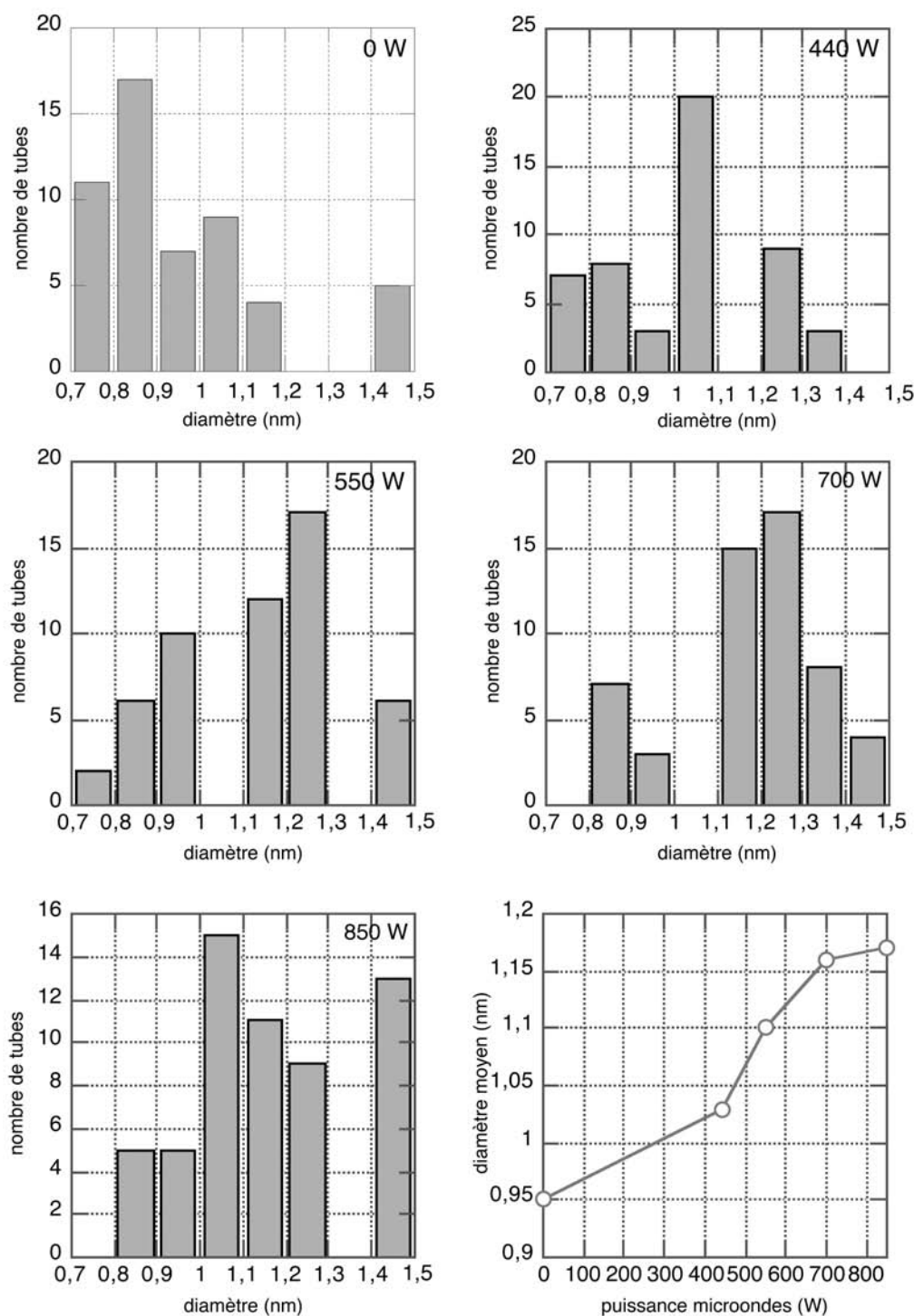


FIG. 5.7 – Distributions des diamètres et diamètre moyen des tubes en fonction de la puissance micro-ondes appliquée.

est élevée, plus la distribution des diamètres des tubes est centrée sur une valeur élevée. La dernière courbe présentée sur cette figure donne l'évolution du diamètre moyen des

tubes en fonction de la puissance micro-ondes appliquée et montre que l'augmentation du diamètre moyen se fait de façon progressive entre 400 et 700W, gamme de puissances pour laquelle le plasma est allumé. Au-delà de 700W, le diamètre moyen des tubes a atteint une valeur supérieure à 1,15 nm et n'augmente plus que légèrement en fonction de la puissance appliquée.

Etude Raman

Une étude Raman réalisée avec les mêmes échantillons de nanotubes HiPCo avant et après irradiation micro-ondes a permis de confirmer cette tendance. La figure 5.8 présente les spectres Raman réalisés à deux longueurs d'onde (514,5 et 647,1 nm) des échantillons avant et après irradiation. Les mesures Raman ont été réalisées par Laurent Alvarez (LCVN Montpellier - UMR 5587).

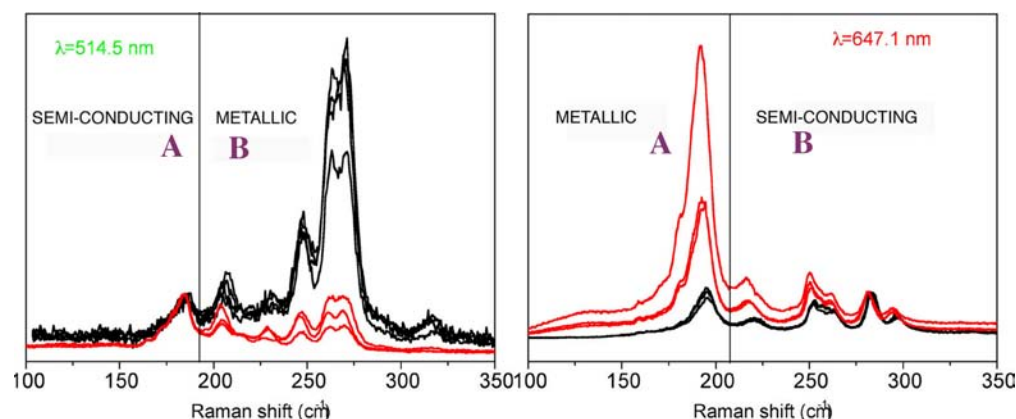


FIG. 5.8 – Spectres Raman des échantillons de nanotubes HiPCo avant (tracés noirs) et après (tracés rouges) irradiation micro-ondes. Les différents tracés superposés correspondent à différentes zones sondées du même échantillon.

La confrontation des spectres acquis dans le rouge et le vert permet de déterminer grâce au diagramme de Kataura (voir figure 5.9) la nature des nanotubes qui sont affectés par l'irradiation.

D'après ce diagramme, pour une longueur d'onde d'excitation de 647,1 nm (rouge), les nanotubes qui répondent à un nombre d'ondes de 170 à 200 cm^{-1} (zone A) sont les gros nanotubes métalliques ; ceux qui répondent à un nombre d'ondes de 250 à 300 cm^{-1} (zone B) sont les petits nanotubes semi-conducteurs. Le spectre réalisé à cette longueur d'onde sur l'échantillon de nanotubes après irradiation montre une augmentation des signaux de la zone A. D'après ce spectre, l'échantillon a donc été enrichi soit en nanotubes métalliques, soit en nanotubes de plus grand diamètre. L'exploitation de ce seul spectre ne nous permet par conséquent pas de déterminer s'il s'agit d'une sélection en taille ou en fonction des propriétés électroniques. D'après le diagramme de Kataura, pour une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm (vert), les nanotubes qui répondent dans la zone A sont les gros nanotubes semi-conducteurs ; ceux qui répondent dans la zone B sont les petits nanotubes métalliques. Le spectre réalisé à cette longueur d'onde sur l'échantillon de nanotubes

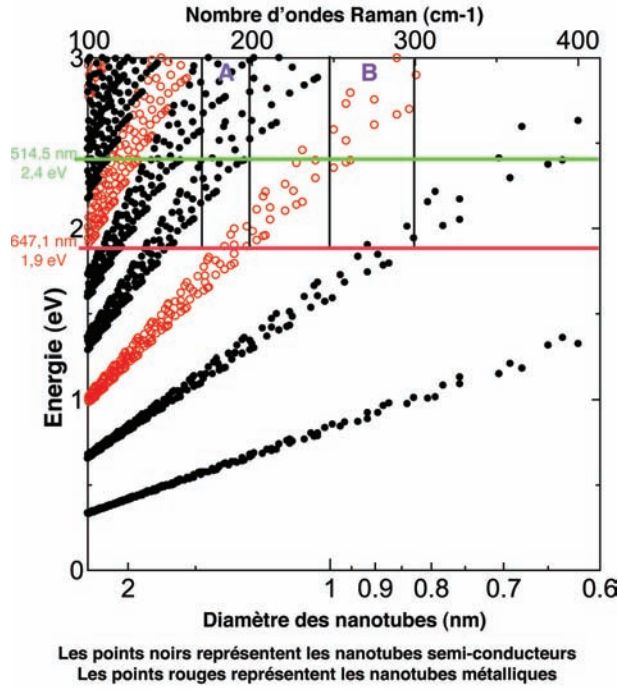


FIG. 5.9 – Identification des tubes affectés grâce au diagramme de Kataura.

après irradiation montre une augmentation des signaux de la zone A. D'après ce spectre, l'échantillon a donc été enrichi soit en nanotubes semi-conducteurs, soit en nanotubes de plus grand diamètre.

La confrontation des deux spectres permet de conclure que l'échantillon après irradiation est enrichi en nanotubes de plus grand diamètre, qu'ils soient métalliques ou semi-conducteurs. Ainsi, les tubes affectés par l'irradiation micro-ondes sont uniquement les tubes de plus petit diamètre, quelles que soient leurs propriétés électroniques.

5.2.5 Conclusion

En conclusion, la caractérisation par spectroscopie Raman à deux longueurs d'onde de l'échantillon de nanotubes de carbone après irradiation micro-ondes a montré que l'échantillon est enrichi en nanotubes de plus grand diamètre. Cela corrobore les conclusions de l'observation en MET de cet échantillon qui avait suggéré un enrichissement en plus gros tubes. Ainsi, l'irradiation micro-ondes des échantillons de nanotubes de carbone sous atmosphère de gaz rare à pression atmosphérique conduit à la formation d'un plasma du gaz grâce à l'émission d'électrons par les nanotubes. Lors de cette émission de champ, une partie des nanotubes sont vaporisés, d'où la pollution du plasma par des espèces carbonées. Les analyses réalisées ont montré que les nanotubes qui se vaporisent sont préférentiellement les nanotubes de petit diamètre. Ainsi, à l'issue du traitement par irradiation micro-ondes, les échantillons de nanotubes de carbone sont enrichis en nanotubes de grand diamètre. Cette technique d'irradiation micro-ondes est par conséquent sélective des tubes en fonction de

leur diamètre. Elle constitue donc une méthode d'enrichissement de nanotubes de carbone en tubes de plus large diamètre.

Une méthode d'irradiation de nanotubes de carbone par des micro-ondes a été décrite en 2004 par l'équipe d'Haruntyunyan au travers d'un brevet [181]. Cette irradiation leur permet de détruire sélectivement les nanotubes métalliques. La caractérisation des échantillons avant et après irradiation est réalisée par spectroscopie Raman à 647 nm. La destruction sélective des nanotubes de type métallique est attestée par la disparition après traitement micro-ondes de l'épaulement situé vers 1570 cm^{-1} sur le spectre Raman. Cependant, l'utilisation de spectres Raman réalisés à une seule longueur d'onde ne suffit pas - comme expliqué ci-avant avec l'utilisation du diagramme de Kataura - pour identifier la nature des nanotubes présents dans l'échantillon en termes de propriétés électroniques et de diamètres. La réalisation de spectres Raman à une longueur d'onde complémentaire serait nécessaire pour confirmer que la sélectivité observée après exposition aux micro-ondes est bien en termes de propriétés électroniques et pas en termes de diamètres. Cette étude incomplète ne remet par conséquent pas en cause nos résultats selon lesquels l'irradiation de nanotubes de carbone par les micro-ondes conduit à la destruction sélective des nanotubes de plus petits diamètres.

5.3 Utilisation de fullérènes pour l'interaction avec les nanotubes de carbone

La seconde méthode de séparation des nanotubes de carbone que nous avons envisagée est de type chimique ; le but est d'opérer une séparation en fonction des propriétés électroniques des tubes. Notre approche s'appuie sur une organisation micellaire. Il est maintenant bien connu que les micelles de lipides s'organisent spontanément autour des nanotubes de carbone pour former notamment des structures hélicoïdales (voir figure 5.10) [196]. Ainsi, la partie lipophile des lipides est en interaction avec la surface du nanotube, tandis que la tête polaire permet la solubilisation des tubes en milieu aqueux.

Les fullérènes fonctionnalisés par des chaînes hydrophiles peuvent également s'organiser en micelles [197, 198, 199] en milieu aqueux. Dans ce cas, le cœur de la micelle est constitué des fullérènes ; les chaînes hydrophiles greffées à la surface des fullérènes forment la coque extérieure hydrophile des micelles.

Sur modèle de l'organisation des micelles de lipides à la surface des nanotubes de carbone, notre approche envisage d'étudier l'organisation de micelles de fullérènes à la surface des nanotubes de carbone. Ainsi, l'interaction des nanotubes avec les micelles de fullérènes fonctionnalisés par des chaînes hydrophiles pourrait permettre leur solubilisation en milieu aqueux. De plus, les fullérènes ont des propriétés électroniques intéressantes puisqu'ils se comportent comme des « puits à électrons », ce qui pourrait leur conférer une affinité particulière pour un type de nanotubes de carbone, métalliques ou semi-conducteurs. Ainsi, nous espérons induire une interaction spécifique des micelles de fullérènes fonctionnalisés avec un type de tubes et permettre ainsi la solubilisation sélective en milieu aqueux des nanotubes d'un seul type.

Une étude concernant la solubilisation des nanotubes grâce à des molécules comportant des fullérènes a été publiée au cours de ce travail [203]. Dans cette étude, un anthracène greffé par un dendrimère présentant un grand nombre de fonctions esters libres est fixé sur un fullérène. Cet assemblage permet la solubilisation en milieu organique de nanotubes de carbone monofeuillets individuels ou en petits fagots. Ce travail confirme la capacité des groupements fullérènes à interagir avec les nanotubes de carbone de façon suffisante pour permettre leur solubilisation. Cependant, aucune sélectivité concernant les propriétés électroniques des tubes solubilisés n'est rapportée.

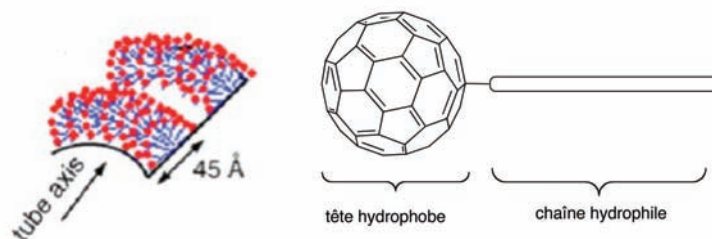


FIG. 5.10 – Représentation schématique de l'organisation des lipides à la surface des nanotubes de carbone et du « macrolipide » que l'on veut synthétiser.

Notre stratégie consiste à synthétiser des molécules de structure similaire à des lipides, c'est-à-dire comportant une partie hydrophobe formée du fullérène et une partie hydrophile (voir figure 5.10). Grâce au caractère électronique particulier du fullérène, nous espérons mettre en évidence une interaction sélective de ces molécules avec un type de tubes, probablement les métalliques plus riches en électrons.

Une seconde approche de couplage entre les nanotubes de carbone et les fullérènes a également été envisagée au cours de ce travail de thèse. Dans le cadre d'une collaboration avec la DGA (Délégation Générale pour l'Armement), notre laboratoire (CEA Saclay/DSV/iBiTec-S/SCBM) s'intéresse à la synthèse de nano-objets contenant des nanotubes de carbone pour évaluer leur potentiel pour la limitation optique. La limitation optique consiste à limiter le flux optique transmis lorsque la fluence augmente et est le principe de base du développement de systèmes de protection oculaire contre le risque LASER. Les suspensions de nanotubes de carbone sont prometteuses pour la limitation optique par diffusion non linéaire par changement de phase [200]. En effet, l'absorption d'une impulsion LASER incidente par les nanotubes provoque leur échauffement. Les nanotubes restituent leur chaleur au solvant environnant par transfert thermique. De petites bulles nucléent dans le solvant, et grossissent jusqu'à atteindre une taille suffisante pour diffuser l'impulsion LASER, réduisant la transmission. Le temps caractéristique de croissance des bulles de solvant est de quelques nanosecondes. Un autre mécanisme est mis en jeu lorsque l'impulsion LASER incidente est de forte puissance. Les nanotubes s'échauffent jusqu'à se sublimer. Une bulle de vapeur de carbone est alors formée, qui croît de manière explosive avec un temps de croissance de l'ordre de la nanoseconde, et diffuse l'impulsion LASER de la même manière que les bulles de vapeur de solvant.

Les fullérènes ont également été utilisés pour la limitation optique [201, 223] en tant qu'absorbants saturables inverses. La propriété principale de ce type de composés est que la section efficace d'absorption de leur état fondamental est nettement inférieure à celle des états excités. Ainsi, une impulsion intense va peupler les niveaux excités qui sont fortement absorbants et vont de ce fait limiter l'impulsion LASER. Le temps de relaxation de ces niveaux excités vers le fondamental est de l'ordre de la nanoseconde à quelques dizaines de microsecondes. L'absorption saturable inverse est donc un mécanisme efficace pour se protéger des LASERs impulsionnels picoseconde jusqu'à la microseconde.

Nous avons envisagé de développer un composé hybride couplant de façon covalente un fullérène et un nanotube de carbone pour évaluer ses propriétés de limitation optique. La limitation optique reposant notamment sur un mécanisme de transfert d'électrons, il convient de coupler le nanotube et le fullérène par un bras conjugué. Un hybride fullérène-nanotube de carbone est un concept dont les propriétés physiques devraient combiner celles des deux composants, nanotubes de carbone et fullérènes. Le mécanisme de limitation optique ne serait dans ce cas pas forcément limité à la diffusion par changement de phase ou l'absorption saturable inverse.

Afin d'envisager ces deux approches d'interaction entre les nanotubes de carbone et les fullérènes, nous avons étudié et réalisé la fonctionnalisation chimique de fullérènes par différentes voies.

5.3.1 Fixation d'un bras conjugant sur le fullérène

Notre première approche a consisté à greffer sur le fullérène un bras permettant à la fois la formation d'un composé amphiphile susceptible de s'organiser en micelles et la fixation de façon conjuguée à un nanotube de carbone. La figure 5.11 présente le schéma général et les propriétés du type de molécule que nous cherchons à développer.

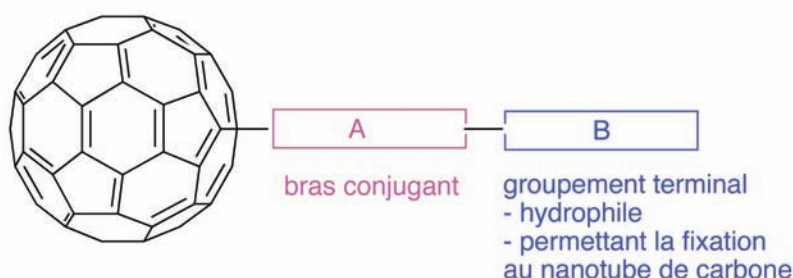


FIG. 5.11 – Représentation schématique d'une molécule adaptée au double objectif.

La fonctionnalisation des fullérènes peut se faire par formation d'une pyrrolidine, cycle azoté à 5 chaînons. La cyclisation se fait par réaction d'un acide aminé et d'un aldéhyde [219]. Après décarboxylation, un dipôle 1,3 est formé, qui va permettre la cyclisation sur le fullérène comme décrit sur la figure 5.12.

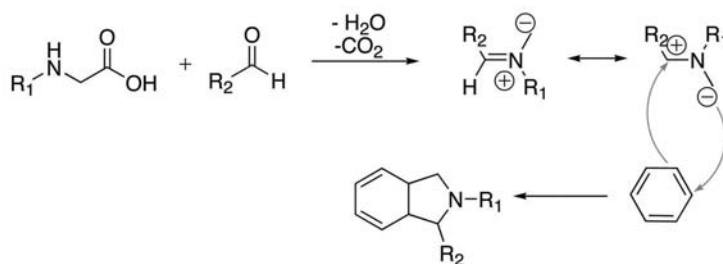


FIG. 5.12 – Formation du dipôle 1,3 et greffage sur un cycle aromatique du fullérène

Nous avons d'abord envisagé la synthèse d'une molécule adaptée à notre double objectif selon cette méthode de fonctionnalisation du fullérène. La molécule proposée sur la figure 5.13 présente à l'extrémité du bras une fonction amine qui lui confère des propriétés hydrophiles en milieu acide ; cette molécule est par conséquent adaptée à notre premier objectif de formation de micelles. La fonction amine permet également la fixation à un nanotube de carbone *via* le diazonium correspondant dans le cadre de notre second objectif de limitation optique. D'autre part, le bras reliant la fonction amine (donc à terme le nanotube de carbone) au fullérène est conjugué, afin de permettre un transfert électronique entre le

fullérène et le nanotube de carbone.

La fonction amine peut être générée par réduction d'une fonction nitro, et la formation de la pyrrolidine peut provenir du couplage entre un acide α -aminé **5** et le *para*-formaldéhyde.

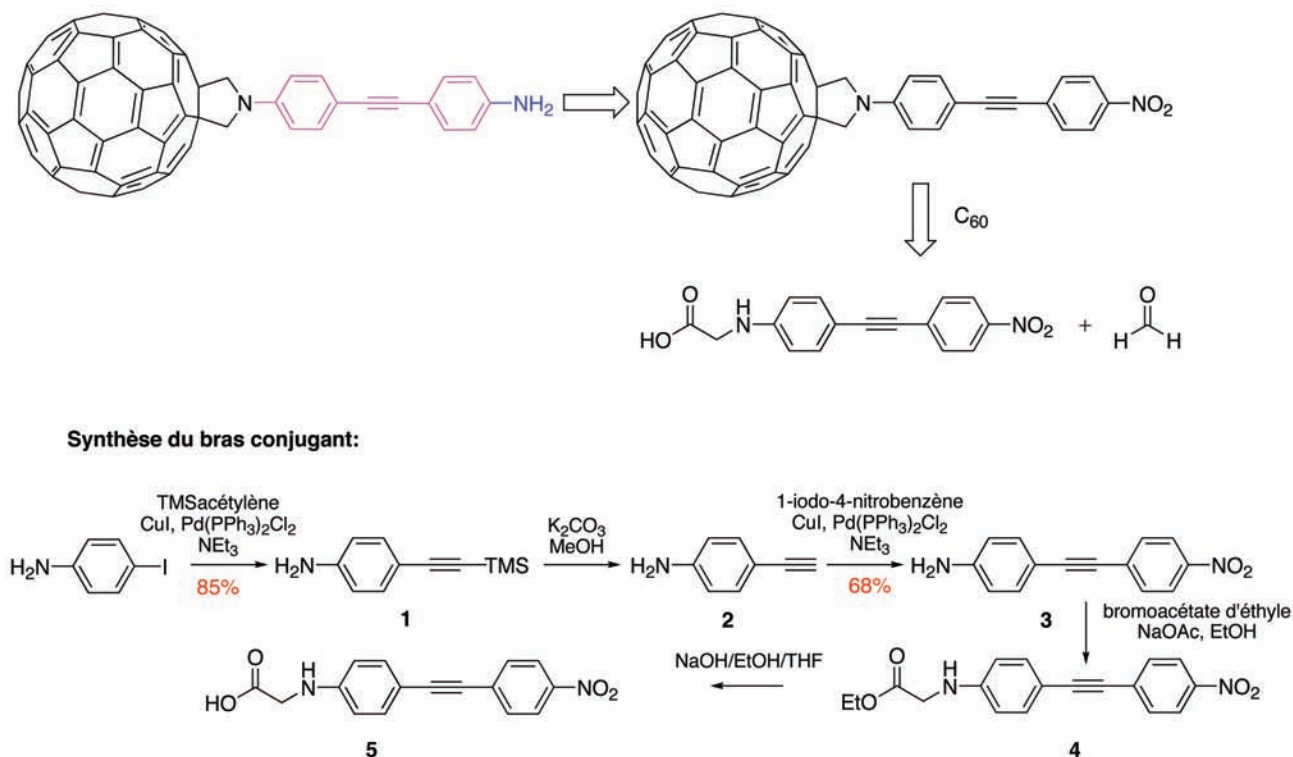


FIG. 5.13 – Synthèse du fullérène greffé par un bras conjugué permettant à la fois la formation de micelles et le couplage covalent avec un nanotube de carbone.

La synthèse de l'acide α -aminé **5** est réalisée en 5 étapes à partir de la 4-iodoaniline. Le couplage de Sonogashira entre la 4-iodoaniline et le triméthylsilylacétylène fournit **1** avec un rendement de 85%. L'alcyne de **1** est désilylé par le méthanol en présence de carbonate de potassium, puis **2** subit un nouveau couplage de Sonogashira avec le 1-iodo-4-nitrobenzène pour donner **3** avec 68% de rendement. La fonction amine de **3** est alkylée par le bromoacétate d'éthyle, puis saponifiée pour former l'acide α -aminé **5**. Le couplage de **5** avec le *para*-formaldéhyde ne nous a cependant pas permis d'obtenir le fullérène fonctionnalisé désiré.

La fonctionnalisation du fullérène par formation d'une pyrrolidine ne nous ayant pas permis de fixer le bras conjugué, nous avons ensuite envisagé une seconde méthode de fonctionnalisation du fullérène par formation d'un cyclopropane. Cette fonctionnalisation se fait par déprotonation d'un malonate et addition de celui-ci à un des cycles aromatiques du fullérène. Nous avons d'abord validé cette voie de fonctionnalisation en reproduisant la fonctionnalisation du fullérène par le malonate de diéthyle décrite dans la littérature [220]. Deux expériences, à partir du malonate de diéthyle et du bromomalonate de diéthyle, nous ont permis de synthétiser le fullérène substitué **6** (voir figure 5.14).

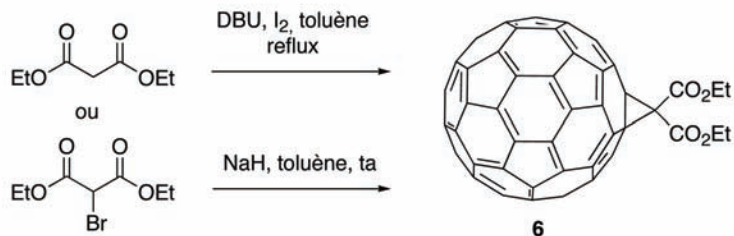


FIG. 5.14 – Synthèse du fullérène greffé par le malonate de diéthyle.

La comparaison des deux réactions nous a permis de mettre en évidence que l'utilisation du malonate bromé permet une réaction plus simple à mettre en œuvre et aussi efficace que l'utilisation du malonate simple. Le choix d'une voie ou de l'autre dépend de la facilité et de l'efficacité de la bromation du malonate dans chaque cas considéré.

Nous avons utilisé cette méthode de fonctionnalisation pour greffer au fullérène le bras conjugué. Les deux voies de synthèse du fullérène fonctionnalisé **9** sont présentées sur la figure 5.15. Le malonate **7** est synthétisé par réaction de l'amine **3** avec le chloromalonate d'éthyle, puis bromé avec le bromométhane pour former **8**.

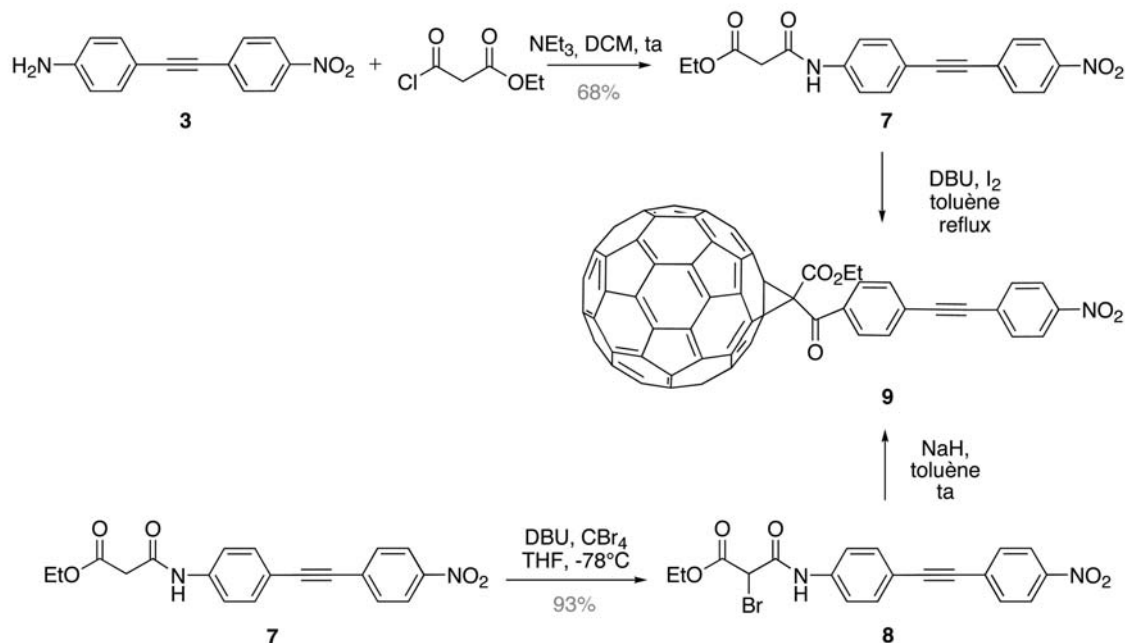


FIG. 5.15 – Synthèse du fullérène greffé par le bras conjugué.

Cependant, quelle que soit la voie de synthèse considérée, le fullérène fonctionnalisé **9** est obtenu en très faible quantité et en mélange avec du fullérène non fonctionnalisé. La

synthèse d'une molécule dotée des propriétés nécessaires aux deux types d'applications que nous envisageons nécessite plusieurs étapes de synthèse avant de pouvoir réaliser l'étape-clé de fonctionnalisation du fullérène qui est souvent l'étape limitante de la voie de synthèse. Afin d'accéder plus rapidement à cette étape-clé, nous avons décidé de restreindre notre objectif à la synthèse de molécules comportant des fullérènes et permettant uniquement la formation de micelles.

5.3.2 Conception de molécules amphiphiles comportant des fullérènes

Dans ce cadre, la seule propriété dont doit être doté le fullérène fonctionnalisé est l'amphiphilie. Le fullérène constitue la partie hydrophobe, il convient d'y greffer une chaîne hydrophile. Le premier essai réalisé est la fonctionnalisation du fullérène par une chaîne polyéthylène glycol *via* une pyrrolidine.

L'extrémité alcool du monométhyléther du polyéthylène glycol est oxydée en aldéhyde par le perruthénate de tétrapropylammonium. Le composé **10** ainsi obtenu est couplé avec la sarcosine mais le greffage sur le fullérène par une pyrrolidine ne se produit pas.

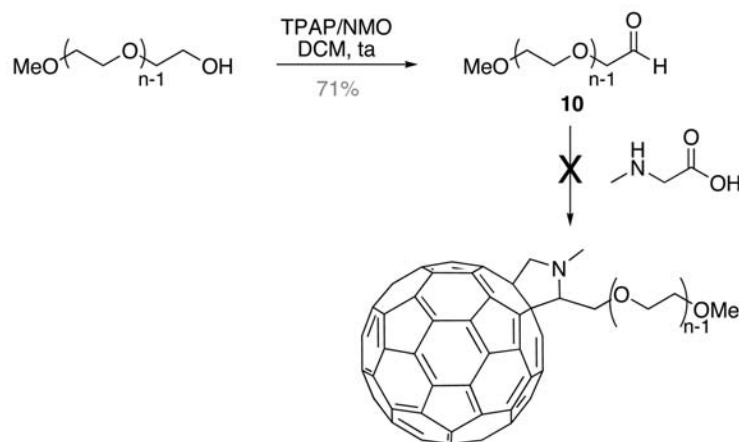


FIG. 5.16 – Synthèse du fullérène greffé par le polyéthylène glycol.

Afin de rationaliser cette réaction de formation de pyrrolidine, nous avons vérifié que les conditions décrites permettent de former la 1-méthyl-2-propanofulléropyrrolidine (**11**) en couplant la sarcosine et le butyraldéhyde sur le fullérène avec un rendement de 24 %. L'impossibilité de coupler **10** au fullérène est probablement liée à l'encombrement stérique de la chaîne polyéthylène glycol qui rend inaccessible la fonction aldéhyde. Afin de favoriser la réaction sur le fullérène, nous avons ensuite utilisé un aldéhyde porté par une simple chaîne alkyle terminée par un groupement ester (voir figure 5.17). La fonction ester est le précurseur d'une fonction acide carboxylique hydrophile qui confère à la molécule envisagée son amphiphilie.

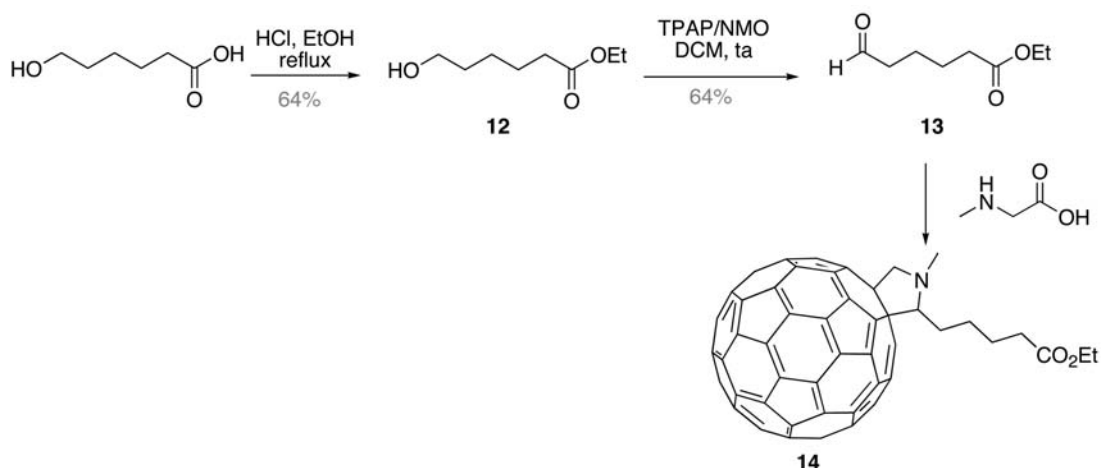


FIG. 5.17 – Synthèse du fullérène greffé par une chaîne alkyle terminée par un ester.

L'acide hydroxycaproïque est d'abord estérifié en milieu acide pour former **12**. **12** est ensuite oxydé en aldéhyde **13** par le perruthénate de tétrapropylammonium. Le couplage de **13** avec la sarcosine permet de former en petite quantité la 1-méthyl-2-(1-éthylester)pentanofulléropyrrolidine **14**. Cependant, ce composé très polaire est difficile à purifier et est obtenu sous forme de mélange avec d'autres dérivés de fullérènes.

La fonctionnalisation des fullérènes par cyclisation d'un cyclopropane offrant souvent de meilleurs rendements que la fonctionnalisation par les pyrrolidines, une seconde voie de fixation de la même chaîne alkyle a été envisagée par cyclopropanation et est présentée sur la figure 5.18.

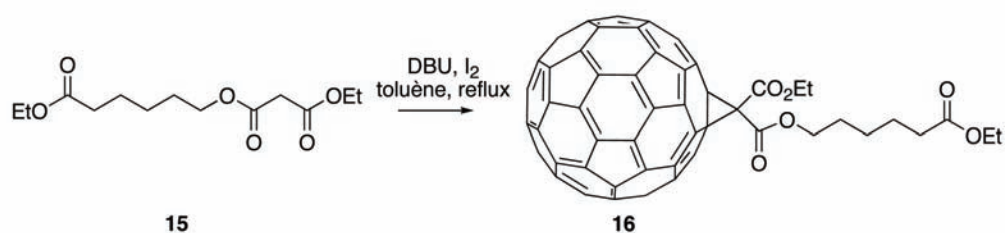


FIG. 5.18 – Synthèse du fullérène greffé par une chaîne alkyle terminée par un ester.

15 est synthétisé à partir de **12** et du chloromalonate d'éthyle et ensuite fixé sur le fullérène. Le fullérène fonctionnalisé **16** est obtenu avec un rendement faible et en mélange avec du fullérène non fonctionnalisé. De même que pour la section précédente, la reproduction de la synthèse de **14** et **16** à plus grosse échelle devrait permettre de les obtenir de façon plus efficace et plus propre, et pouvoir ensuite étudier leur organisation en micelles et l'interaction avec les nanotubes de carbone.

5.3.3 Conclusion

En conclusion, cette partie a consisté en la synthèse de molécules couplant des fullérènes à des bras organiques. Cette fonctionnalisation a été envisagée selon plusieurs approches. Nous avons ainsi pu déterminer que, parmi les méthodes de fonctionnalisation des fullérènes explorées, celle qui permet d'obtenir les meilleurs rendements sur petite échelle et la plus grande variété de groupements greffables est la fixation *via* la formation d'un cyclopropane à partir de l'addition de malonates à la surface des fullérènes.

Cependant, les difficultés de synthèse rencontrées et l'importance de l'optimisation nécessitée par cette approche ne nous ont pas permis de produire en quantité suffisante des structures comportant des fullérènes pour les faire interagir avec des nanotubes de carbone.

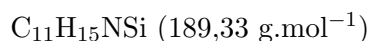
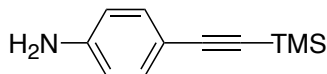
5.4 Conclusion concernant la séparation de nanotubes de carbone en fonction de leurs propriétés

Ce chapitre concerne le développement de deux méthodes de séparation des nanotubes de carbone en fonction de leurs propriétés, l'une plus physique par irradiation micro-ondes et l'autre plus chimique impliquant des interactions avec des micelles de fullérènes. Dans une première partie, nous avons démontré que l'irradiation d'échantillons de nanotubes de carbone par un rayonnement micro-ondes permet de détruire sélectivement les tubes de petit diamètre et ainsi d'enrichir un échantillon en nanotubes de taille donnée. Nous avons également montré dans cette partie que l'irradiation de nanotubes de carbone par les micro-ondes facilite l'initiation de plasmas d'hélium ou d'argon à pression atmosphérique. La seconde partie de ce chapitre est dédiée au développement de macro-structures comportant des fullérènes et susceptibles de créer un environnement favorable à la solubilisation sélective d'un seul type de nanotubes de carbone. Des fullérènes ont dans ce cadre été fonctionnalisés chimiquement par diverses méthodes, mais aucune synthèse n'a permis l'obtention en quantité suffisante d'une molécule permettant d'interagir avec les nanotubes de carbone.

Ce chapitre a donc permis le développement d'une seule méthode de séparation de nanotubes de carbone, qui implique une séparation en fonction du diamètre des nanotubes.

5.5 Partie expérimentale

Molécule 1 : 4-triméthylsilyléthynylaniline



Mode Opératoire

Une solution de *p*-iodoaniline (1 éq., $2,3 \cdot 10^{-3}$ mol, 500 mg), de triméthylsilylacétylène (1 éq., $2,3 \cdot 10^{-3}$ mol, 330 μL), d'iodure de cuivre (I) (0,17 éq., $3,9 \cdot 10^{-4}$ mol, 75 mg) et de dichlorure de palladium bis(triphénylphosphine) (0,05 éq., $1,15 \cdot 10^{-4}$ mol, 70 mg) dans la triéthylamine (10 mL) est agitée à température ambiante pendant 39h. Après évaporation de la triéthylamine sous vide, le milieu réactionnel est repris dans un mélange eau / dichlorométhane. La phase aqueuse est extraite deux fois au dichlorométhane, les phases organiques réunies sont lavées à la saumure, séchées sur sulfate de sodium, filtrées et concentrées sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluant 40 : 60 puis 60 : 40 éther : cyclohexane. On obtient **1** avec un rendement de **95%** (412 mg).

Caractérisation physico-chimique

R_f : 0,4 (50 : 50 éther : hexane)

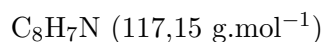
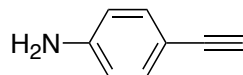
RMN ^1H : δ (ppm) : 7,27 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 6,57 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 3,79 (sl, 2H, **NH₂**) ; 0,40 (s, 9H, **Si(CH₃)₃**).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 133,4 (**CH** aromatiques) ; 131,9 (**C-NH₂**) ; 114,5 (**CH** aromatiques) ; 111,3 (**C** aromatique) ; 86,2, 76,8 (**C** alcyne) ; 0,2 (**Si(CH₃)₃**).

MS/ESI⁺ : 190 (**M+H⁺**).

IR : ν (cm^{-1}) : 3480, 3440, 3380, 3337 (**N-H₂**) ; 2958, 2898 (**C-H₃**) ; 2141 (**C-C** alcyne) ; 1619, 1512 (**C=C** aromatique et **N-H**) ; 1251 (**C-N** aromatique) ; 865, 839 (**C-H** aromatique et **N-H**).

Molécule **2** : 4-éthynylaniline



Mode Opératoire

A une solution de **1** (1 éq., $2,18 \cdot 10^{-3}$ mol, 412 mg) dans le méthanol (15 mL) est ajouté du carbonate de potassium K_2CO_3 (5 éq., 10^{-2} mol, 1,5 g). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 2h. Après évaporation du méthanol, le résidu est repris dans un mélange eau / dichlorométhane. La phase aqueuse est extraite deux fois au dichlorométhane, les phases organiques réunies sont lavées à la saumure, séchées sur sulfate de sodium, filtrées et concentrées sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluants 40 : 60 puis 60 : 40 éther : cyclohexane. On obtient **2** avec un rendement de **94%** (239 mg).

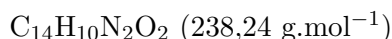
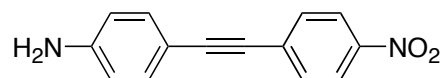
Caractérisation physico-chimique

R_f : 0,4 (50 : 50 éther : cyclohexane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 7,31 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 6,59 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 3,82 (sl, 2H, **NH₂**) ; 2,98 (s, 1H, **CH** alcyne).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 133,5 (**CH** aromatiques) ; 131,8 (**C-NH₂**) ; 114,6 (**CH** aromatiques) ; 111,3 (**C** aromatique) ; 84,5 (**C** alcyne) ; 75,0 (**CH** alcyne).

Molécule **3** : 4-(4-nitrophényléthynyl)aniline



Mode Opératoire

Une solution de **2** (1 éq., $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol, 180 mg), de 1-iodo-4-nitrobenzène (1,2 éq., $1,8 \cdot 10^{-3}$ mol, 460 mg), d'iodure de cuivre (I) (0,1 éq., $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol, 29 mg) et de dichlorure de palladium bis(triphénylphosphine) (0,1 éq., $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol, 108 mg) dans la triéthylamine (10 mL) est agitée à température ambiante pendant 72h. Après évaporation sous vide de la triéthylamine, le résidu est repris dans un mélange eau / dichlorométhane. La phase aqueuse est extraite deux fois au dichlorométhane, les phases organiques réunies sont lavées à la saumure, séchées sur sulfate de sodium, filtrées et concentrées sous vide. Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluant 70 : 30 éther : cyclohexane.

On obtient **3** avec un rendement de **69%** (298 mg).

Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,3 (70 : 30 éther : cyclohexane)

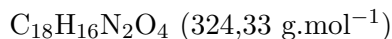
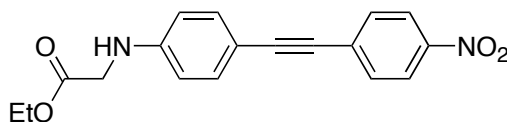
RMN ^1H : $\delta(\text{ppm})$: 8,20 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 7,61 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 7,37 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 6,66 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 3,93 (sl, 2H, **NH₂**).

RMN ^{13}C : $\delta(\text{ppm})$: 147,6 (**C-NO₂**) ; 133,4 (**CH** aromatiques) ; 131,8 (**CH** aromatiques) ; 131,1 (**C-NH₂**) ; 123,6 (**CH** aromatiques) ; 114,7 (**CH** aromatiques) ; 111,2, 96,2 (**C** aromatiques) ; 86,1, 77,2 (**C** alcyne).

MS/ESI⁺ : 261 (M + Na⁺).

IR : ν (cm⁻¹) : 3487, 3387 (N-H) ; 3094 (C-H aromatique) ; 2208 (C-C triple) ; 1629, 1589 (C=C aromatique) ; 1504, 1342 (NO₂) ; 851, 831 (C-H aromatique).

Molécule 4 : 4-(4-nitrophenyléthynyl)anilinoacétate d'éthyle



Mode Opératoire

A une solution de **3** (1 éq., $9,8 \cdot 10^{-5}$ mol, 23 mg) dans l'éthanol (3 mL) sont ajoutés du bromoacétate d'éthyle (1 éq., $9,8 \cdot 10^{-5}$ mol, 11 μL) et de l'acétate de sodium (2 éq., $2 \cdot 10^{-4}$ mol, 27 mg). L'ensemble est porté au reflux pendant 24h puis on ajoute à nouveau la même quantité de bromoacétate d'éthyle et d'acétate de sodium. Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 6h.

Après évaporation du solvant, le milieu réactionnel est repris dans un mélange eau / dichlorométhane. La phase aqueuse est extraite deux fois au dichlorométhane, les phases organiques réunies sont lavées à la saumure, séchées sur sulfate de sodium, filtrées et concentrées sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluant 50 : 50 éther : cyclohexane.

On obtient **4** avec un rendement de **38%** (12 mg).

Caractérisation physico-chimique

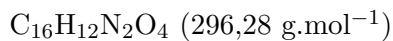
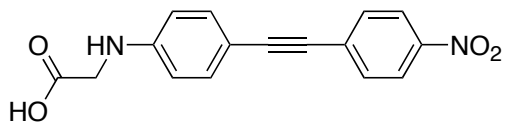
Rf : 0,4 (50 : 50 éther : cyclohexane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 8,19 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 7,90 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 7,44 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 6,60 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 4,90 (t, $J=7$ Hz, 1H, **NH**) ; 3,97 (d, $J=7$ Hz, 2H, **CH₂-CO₂Et**) ; 3,49 (q, $J=7,2$ Hz, 2H, O-**CH₂-CH₃**) ; 1,33 (t, $J=7,2$ Hz, 3H, O-**CH₂-CH₃**).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 147,4 (**C-NO₂**) ; 133,4, 131,7 (**CH** aromatiques) ; 131,2 (**C-NH₂**) ; 123,6, 112,7 (**CH** aromatiques) ; 110,8, 96,4 (**C** aromatiques) ; 86,3, 77,20 (**C** alcyne) ; 61,8 (O-**CH₂**) ; 45,3 (**CH₂-COOEt**) ; 14,2 (**CH₃**).

IR : ν (cm^{-1}) : 3379 (N-H) ; 2923, 2852 (C-H₂) ; 1730 (C=O) ; 1459 (N-H) ; 1340 (C-N).

Molécule 5 : acide 4-(4-nitrophenyléthynyl)anilinoacétique



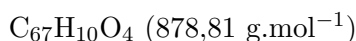
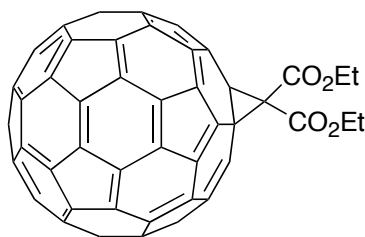
Mode Opératoire

Une solution de **4** dans un mélange 1 : 1 : 1 NaOH 20 % : éthanol : THF est agitée à 0°C pendant une heure. Le milieu réactionnel est acidifié jusqu'à un pH voisin de 1 avec une solution de HCl 10%, puis extrait au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée sous vide pour fournir **5**. **5** est utilisé sans purification additionnelle pour l'étape suivante.

Caractérisation physico-chimique

RMN ^1H : δ (ppm) : 8,17 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 7,58 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 7,38 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 6,58 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 3,93 (sl, 2H, **CH**₂-COOH) ;

Molécule 6 : 1,1-diéthylloxycarbonyl 2,3-cyclopropanofullérène



Mode Opératoire

- **Voie A : addition directe du malonate de diéthyle** A une solution de fullérènes (1 éq., $9,7 \cdot 10^{-6}$ mol, 7 mg) dans le toluène (2 mL) sont ajoutés du diazabicycloundec-7-ène DBU (5 éq., $4,85 \cdot 10^{-5}$ mol, 7 μL), du malonate de diéthyle (2 éq., $1,94 \cdot 10^{-5}$ mol, 3 μL) et du diiode (3 éq., $2,91 \cdot 10^{-5}$ mol, 7 mg). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 19 h, puis le solvant est évaporé sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluant 50 : 50 toluène : cyclohexane. On obtient **13** sous forme d'un solide marron. Le rendement n'est pas calculé car la masse obtenue est trop faible.

- **Voie B : addition du bromomalonate de diéthyle** A une solution de fullérènes (1 éq., $9,7 \cdot 10^{-6}$ mol, 7 mg) dans le toluène (2 mL) sont ajoutés du bromomalonate de diéthyle (3 éq., $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol, 5 μL) et de l'hydruure de sodium (10 éq., $9,7 \cdot 10^{-5}$ mol, 2 mg) préalablement lavé au cyclohexane puis dispersé dans le toluène. L'ensemble est agité à température ambiante pendant 3h30. La solution initialement violette vire progressivement au marron puis noir. La réaction est arrêtée par ajout de 3 gouttes d'acide sulfurique 10 % puis le milieu réactionnel est concentré sous vide.

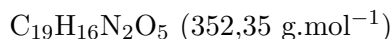
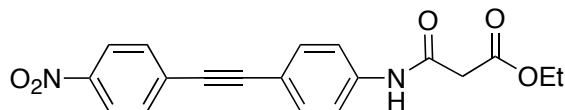
Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluants 50 : 50 puis 100 : 0 toluène : cyclohexane. On obtient **6** sous forme d'un solide marron avec un rendement de **47%** (4 mg).

Caractérisation physico-chimique

R_f : 0,7 (toluène)

RMN ¹H : δ (ppm) : 4,57 (q, J=7,4 Hz, 4H, O-CH₂-CH₃) ; 1,53 (t, J=7 Hz, 6H, O-CH₂-CH₃).

Molécule 7 : N-(4-nitrophényléthynylphényl) aminomalonate d'éthyle



Mode Opératoire

A une solution de **3** (1 éq., $2,1 \cdot 10^{-4}$ mol, 50 mg) dans le dichlorométhane (10 mL) sont ajoutés de la triéthylamine (4 éq., $8,4 \cdot 10^{-4}$ mol, 117 μL) et du chlorure de monomalonate d'éthyle (1,2 éq., $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol, 32 μL). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 2h15, puis du chlorure de monomalonate d'éthyle (0,6 éq., $1,25 \cdot 10^{-4}$ mol, 16 μL) est ajouté. L'ensemble est agité 15 minutes à température ambiante, puis le milieu réactionnel est concentré sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice avec pour éluant 20 : 80 acétate d'éthyle : cyclohexane. On obtient **7** avec un rendement de **68%** (50 mg).

Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,6 (50 : 50 acétate d'éthyle : cyclohexane)

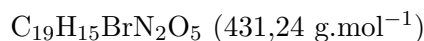
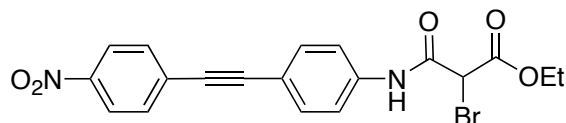
RMN ^1H : δ (ppm) : 9,34 (sl, 1H, NH); 7,55 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques); 7,47 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques); 7,33 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques); 6,64 (d, $J=8,4$ Hz, 2H, **CH** aromatiques); 4,28 (q, $J=7,2$ Hz, 2H, O-**CH**₂-CH₃); 3,48 (s, 2H, **CH**₂-C=O) 1,34 (t, $J=7,2$ Hz, 3H, O-CH₂-**CH**₃).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 170,1 (**C=O** ester); 163,0 (**C=O** amide); 146,9 (**C-NO**₂); 138,4 (**C-NH**); 132,7, 132,1, 130,3, 123,6, 119,7, 117,8 (**C** et **CH** aromatiques); 94,6, 87,0 (**C** alcyne); 62,1 (O-CH₂-CH₃); 41,3 (**CH**₂-C=O); 14,0 (O-CH₂-**CH**₃).

MS/ESI⁺ : 353 (M + H⁺).

IR : ν (cm⁻¹) : 3304, 3190 (N-H); 2983 (C-H alkyle); 2214 (C-C triple); 1728 (C=O ester); 1666 (C=O amide); 1589 (N-H); 1508, 1343 (NO₂); 1411 (C-H₃); 1188 (C-C); 842 (C-H aromatique).

Molécule 8 : 2-bromo N-(4-nitrophényléthynylphényl) aminomalonate d'éthyle



Mode Opératoire

A une solution de **7** (1 éq., $5,68 \cdot 10^{-4}$ mol, 200 mg) dans le THF (10 mL) à -78°C sont ajoutés du DBU (1,1 éq., $6,24 \cdot 10^{-4}$ mol, 93 μL) et du tétrabromométhane (1,1 éq., $6,24 \cdot 10^{-4}$ mol, 207 mg). L'ensemble est agité pendant 3h à -78°C puis la réaction est arrêtée par ajout d'une solution saturée de NH_4Cl . Le milieu réactionnel est extrait deux fois à l'acétate d'éthyle, les phases organiques réunies sont lavées avec de la saumure, séchées sur sulfate de sodium, filtrées et concentrées sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluants 10 : 90 puis 30 : 70 acétate d'éthyle : cyclohexane. On obtient **8** avec un rendement de **93%** (228 mg).

Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,8 (50 : 50 acétate d'éthyle : cyclohexane)

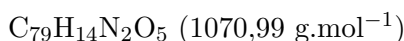
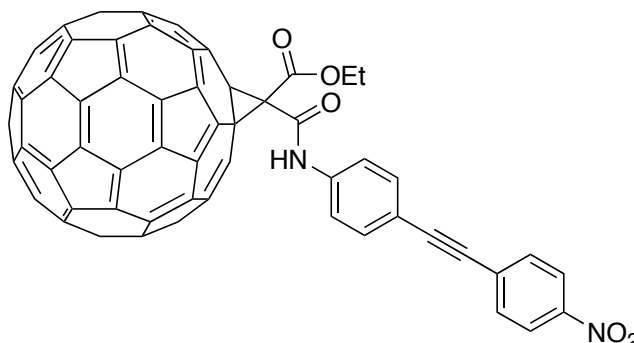
RMN ^1H : δ (ppm) : 8,88 (sl, 1H, **NH**) ; 8,22 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 7,65 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 7,62 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 7,55 (d, $J=8,8$ Hz, 2H, **CH** aromatiques) ; 4,77 (s, 1H, **CH-Br**) ; 4,34 (q, $J=7,2$ Hz, 2H, O-**CH₂**-**CH₃**) ; 1,36 (t, $J=7,2$ Hz, 3H, O-**CH₂**-**CH₃**).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 171,3 (**C=O** ester) ; 167,3 (**C=O** amide) ; 147,0 (**C-NO₂**) ; 137,9 (**C-NH**) ; 132,9, 132,3, 130,3, 123,7, 120,6, 118,7 (**C** et **CH** aromatiques) ; 94,4, 87,8 (**C** alcyne) ; 63,7, 60,5 (**CH-Br** et O-**CH₂**-**CH₃**) ; 14,3 (O-**CH₂**-**CH₃**).

MS/ESI⁻ : 430 (M - H^+).

IR : ν (cm^{-1}) : 3325 (N-H) ; 2984 (C-H alkyle) ; 2216 (C-C triple) ; 1740 (C=O ester) ; 1692 (C=O amide) ; 1591 (N-H) ; 1517, 1342 (NO_2) ; 1371 (C-H₃) ; 854 (C-H aromatique) ; 749 (C-Br).

Molécule 9 : 1-éthyl 1-(N-(4-nitrophényléthynylphénylamino))



Mode Opératoire

– Voie A : fixation directe du malonate **7**

A une solution de fullérènes (1 éq., 3.10^{-4} mol, 23 mg) dans le toluène (5 mL) sont ajoutés **7** (2 éq., 6.10^{-4} mol, 21 mg), du diiode (3 éq., 9.10^{-4} mol, 22 mg) et du DBU (5 éq., $1,5.10^{-3}$ mol, 22 μ L). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 24 h, puis le milieu réactionnel est concentré sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice. Le rendement ne peut être calculé car on a un mélange inséparable de **9** et de fullérène non fonctionnalisé.

– Voie B : fixation du malonate bromé **8**

A une solution de **8** (3 éq., $8,1.10^{-5}$ mol, 35 mg) dans le toluène (5 mL) sont ajoutés de l'hydruure de sodium NaH (30 éq., $8,1.10^{-4}$ mol, 34 mg) puis des fullérènes (1 éq., $2,7.10^{-5}$ mol, 20 mg). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 24 h, puis le milieu réactionnel est concentré sous vide.

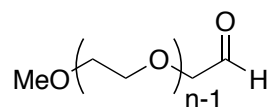
Le produit est purifié par chromatographie sur silice. De même que pour la voie A, le rendement ne peut être calculé car on a un mélange inséparable de **9** et de fullérène non fonctionnalisé.

Caractérisation physico-chimique

R_f : 0,3 (toluène)

RMN ¹H : δ (ppm) : 8,70 (sl, 1H, NH) ; 8,25 (d, J=8,4 Hz, 2H, CH aromatiques) ; 7,81 (d, J=8,4 Hz, 2H, CH aromatiques) ; 7,69 (d, J=8,4 Hz, 2H, CH aromatiques) ; 7,65 (d, J=8,4 Hz, 2H, CH aromatiques) ; 4,64 (q, J=7,2 Hz, 2H, O-CH₂-CH₃) ; 1,52 (t, J=7,2 Hz, 3H, O-CH₂-CH₃).

Molécule 10 : méthoxyoxopolyéthylène glycol



Mode Opératoire

A une solution de monométhyléther de polyéthylène glycol 2000 (1 éq., $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol, 500 mg) dans le dichlorométhane (10 mL) sont ajoutés du tamis moléculaire (125 mg), du perruthénate de tétrapropylammonium TPAP (0,05 éq., $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol, 4 mg) et du N-oxyde de N-méthylmorpholine NMO (1,5 éq., $3,75 \cdot 10^{-4}$ mol, 44 mg). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 5h30. Le milieu réactionnel est filtré sur une courte colonne de silice, et élué avec un mélange 10 : 90 méthanol : dichlorométhane. Le filtrat est concentré sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluants 5 : 95 puis 10 : 90 méthanol : dichlorométhane. On obtient **10** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de **71%** (357 mg).

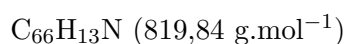
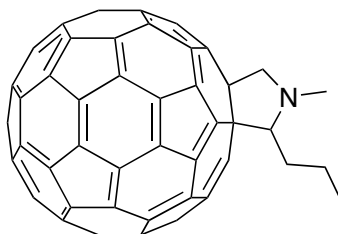
Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,4 (10 : 90 méthanol : dichlorométhane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 9,63 (s, 1H, CHO) ; 3,60 (sl, 180H, CH_2 chaîne) ; 3,27 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-CHO}$) ; 2,07 (s, 3H, CH_3).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 200,3 (CHO) ; 86,6 ($\text{CH}_2\text{-CHO}$) ; 73,1, 72,1, 71,4, 70,1 (CH_2 chaîne) ; 61,1 (CH_3) ; 58,4, 53,5 (CH_2 chaîne).

Molécule 11 : N-méthyl 2-propano 3,4-fulléropyrrolidine



Mode Opérateur

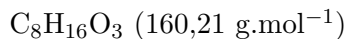
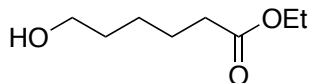
A une solution de fullérènes (1 éq., $4,2 \cdot 10^{-5}$ mol, 30 mg) dans le toluène (5 mL) sont ajoutés du butyraldéhyde (2 éq., $8,4 \cdot 10^{-5}$ mol, $8 \mu\text{L}$) et de la sarcosine (5 éq., $2,1 \cdot 10^{-4}$ mol, 18 mg). L'ensemble est agité au reflux pendant 18 h puis le milieu réactionnel est concentré sous vide. Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluant le toluène. On obtient **11** avec un rendement de **24%** (8 mg).

Caractérisation physico-chimique

R_f : 0,3 (toluène)

$\text{RMN } ^1\text{H}$: δ (ppm) : 4,82 (d, $J=9,6$ Hz, 1H, N-CH₂) ; 4,18 (d, $J=9,6$ Hz, 1H, N-CH₂) ; 3,91 (t, $J=6$ Hz, 1H, N-CH) ; 3,00 (s, 3H, N-CH₃) ; 2,60-2,47 (m, 2H, N-CH-CH₂) ; 2,03-1,87 (m, 2H, N-CH-CH₂-CH₂) ; 1,12 (t, $J=7,4$ Hz, 3H, CH₂-CH₃).

Molécule 12 : 6-hydroxyhexanoate d'éthyle



Mode Opératoire

A une solution d'acide hydroxycaproïque (1 éq., $7,6 \cdot 10^{-4}$ mol, 100 mg) dans l'éthanol (10 mL) est ajouté de l'acide chlorhydrique concentré (37 %, 5 mL). L'ensemble est agité au reflux pendant 5h. Après évaporation de l'éthanol, le milieu réactionnel est repris dans un mélange eau / acétate d'éthyle. La phase aqueuse est extraite deux fois à l'acétate d'éthyle, les phases organiques réunies sont lavées avec de la saumure, séchées sur sulfate de sodium, filtrées et concentrées sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec comme éluants 50 : 50, puis 100 : 0 acétate d'éthyle : cyclohexane puis 15 : 85 méthanol : acétate d'éthyle. On obtient **12** sous forme d'une huile incolore avec un rendement de **64%** (78 mg).

Caractérisation physico-chimique

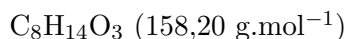
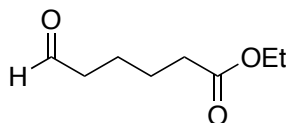
R_f : 0,5 (80 : 20 acétate d'éthyle : cyclohexane)

RMN ¹H : δ (ppm) : 4,13 (q, J=7,0 Hz, 2H, O-CH₂-CH₃) ; 3,66 (t, J=6,2 Hz, 2H, CH₂-OH) ; 2,32 (t, J=7,4 Hz, 2H, CH₂-C=O) ; 1,75-1,52 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH) ; 1,49-1,35 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-OH) ; 1,26 (t, J=7,0 Hz, 3H, CH₃).

RMN ¹³C : δ (ppm) : 173,8 (C=O) ; 62,5 (CH₂-OH) ; 60,3 (CH₂-C=O) ; 33,9 (CH₂-CH₂-C=O) ; 32,2 (CH₂-CH₂-OH) ; 25,2 (CH₂-CH₂-CH₂-C=O) ; 22,3 (O-CH₂-CH₃) ; 14,2 (O-CH₂-CH₃).

MS/ESI⁺ : 161 (M+ H⁺) ; 183 (M+ Na⁺).

Molécule 13 : 6-oxohexanoate d'éthyle



Mode Opératoire

A une solution de **12** (1 éq. , $5,2 \cdot 10^{-4}$ mol, 84 mg) dans le dichlorométhane (10 mL) à température ambiante sont ajoutés du tamis moléculaire (500 mg/mmol, 260 mg), du perruthénate de tétrapropylammonium TPAP (0,05 éq., $2,6 \cdot 10^{-5}$ mol, 9 mg) et du N-oxyde de N-méthylmorpholine NMO (1,5 éq., $7,9 \cdot 10^{-4}$ mol, 92 mg). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 16h. Le milieu réactionnel est filtré sur une courte colonne de silice, et élué avec de l'acétate d'éthyle. Le filtrat est concentré sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec comme éluant 50 : 50 acétate d'éthyle : cyclohexane. On obtient **13** sous forme d'une huile incolore avec un rendement de **64%** (53 mg).

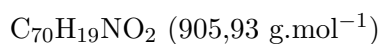
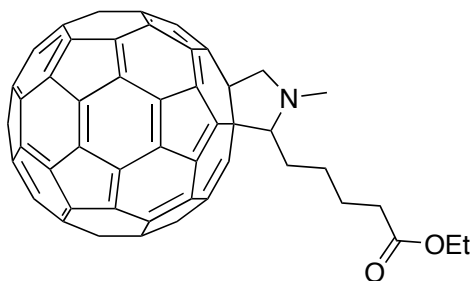
Caractérisation physico-chimique

Rf : 0,9 (80 : 20 acétate d'éthyle : cyclohexane)

RMN ^1H : δ (ppm) : 9,77 (s, 1H, CHO) ; 4,13 (q, J=7,2 Hz, 2H, O-CH₂-CH₃) ; 2,50-2,36 (m, 2H, CH₂-C=O) ; 2,36-2,29 (m, 2H, CH₂-C=O) ; 1,73-1,62 (m, 4H, CHO-CH₂-CH₂-CH₂) ; 1,25 (t, J=7,2 Hz, 3H, O-CH₂-CH₃).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 202,0 (CHO) ; 173,2 (CO₂Et) ; 60,3 (O-CH₂-CH₃), 43,4, 33,9 (CH₂-C=O) ; 24,3, 21,4 (CHO-CH₂-CH₂-CH₂) ; 14,1 (O-CH₂-CH₃).

Molécule 14 : N-méthyl 2-(éthylloxycarbonylpentano)3,4- fulléropyrrolidine



Mode Opératoire

A une solution de **13** (5 éq., $3,35 \cdot 10^{-4}$ mol, 53 mg) dans le toluène sont ajoutés de la sarcosine (2 éq., $1,34 \cdot 10^{-4}$ mol, 12 mg) puis des fullérènes (1 éq., $6,7 \cdot 10^{-5}$ mol, 48 mg). L'ensemble est agité au reflux pendant 20h. Le milieu réactionnel est ensuite concentré sous vide.

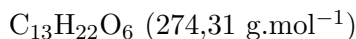
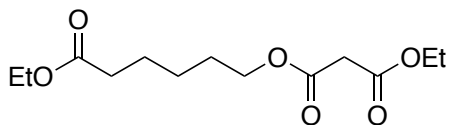
Le produit est purifié par chromatographie sur silice avec comme éluant le toluène et on récupère un mélange contenant **14** et du fullérène non fonctionnalisé.

Caractérisation physico-chimique

R_f : proche de 0 (toluène)

RMN ¹H : δ (ppm) : 4,38-4,20 (m, 2H, N-CH₂) ; 4,13 (q, J=7 Hz, 2H, O-CH₂-CH₃) ; 4,07 (t, J=6,4 Hz, 1H, N-CH) ; 2,99 (s, 3H, N-CH₃) ; 2,35-2,20 (m, 2H, CH₂-C=O) ; 1,70-1,50 (m, 6H, CH₂ chaîne) ; 1,26 (t, J=7 Hz, 3H, O-CH₂-CH₃).

Molécule 15 : 5-éthylloxycarbonylpentylmalonate d'éthyle



Mode Opératoire

A une solution de **12** (1 éq., $6,24 \cdot 10^{-4}$ mol, 100 mg) dans le dichlorométhane (10 mL) à température ambiante sont ajoutés de la triéthylamine (1,5 éq., $9,4 \cdot 10^{-4}$ mol, 130 μL) et du chlorure de malonate d'éthyle (1,5 éq., $9,4 \cdot 10^{-4}$ mol, 120 μL). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 6h. De l'eau est ensuite ajoutée au milieu réactionnel, puis il est extrait deux fois au dichlorométhane, les phases organiques réunies sont lavées à la saumure, séchées sur sulfate de sodium, filtrées et concentrées sous vide.

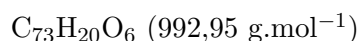
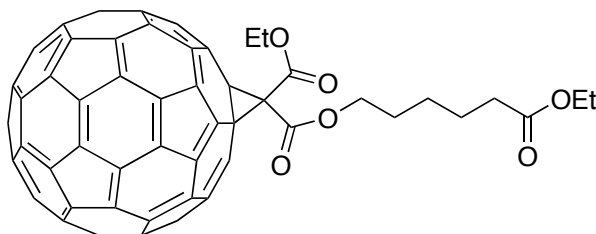
Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluants 15 : 85 puis 30 : 70 puis 100 : 0 acétate d'éthyle : cyclohexane. **15** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement (non optimisé) de **7%** (12 mg).

Caractérisation physico-chimique

RMN ^1H : δ (ppm) : 4,21 (q, $J=7,2$ Hz, 2H, O-**CH**₂-CH₃ malonate); 4,16 (t, $J=6,4$ Hz, 2H, O-**CH**₂-CH₂); 4,13 (q, $J=6,8$ Hz, 2H, O-**CH**₂-CH₃ chaîne); 3,37 (s, 2H, **CH**₂ malonate); 2,31 (t, $J=7,2$ Hz, 2H, O=C-**CH**₂ chaîne); 1,72-1,61 (m, 4H, O-CH₂-**CH**₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-C=O); 1,45-1,37 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-C=O); 1,29 (t, $J=7,2$ Hz, 3H, O-CH₂-**CH**₃ malonate); 1,26 (t, $J=6,8$ Hz, 3H, O-CH₂-**CH**₃ chaîne).

RMN ^{13}C : δ (ppm) : 175,0, 173,4, 166,5 (C=O); 65,2 (O-**CH**₂-CH₃ malonate); 60,2 (O-**CH**₂-CH₃ chaîne); 41,6, 34,1, 29,7, 28,1, 25,3, 24,5 (**CH**₂ chaîne + malonate); 15,6 (O-CH₂-**CH**₃ malonate); 15,4 (O-CH₂-**CH**₃ chaîne).

Molécule 16 : 1-éthyl 1-éthylloxycarbonylpentyl 2,3-cyclopropanofullérène



Mode Opératoire

A une solution de **15** (2 éq., $4,37 \cdot 10^{-5}$ mol, 12 mg) dans le toluène (5 mL) sont ajoutés des fullérènes (1 éq., $2,18 \cdot 10^{-5}$ mol, 16 mg), du diiode (3 éq., $6,6 \cdot 10^{-5}$ mol, 17 mg) et du DBU (5 éq., $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol, 16 μL). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 24h, puis le solvant est évaporé sous vide.

Le produit est purifié par chromatographie sur silice, avec pour éluant le toluène. **16** est obtenu sous la forme d'un solide marron; le rendement n'est pas calculé car la masse obtenue est trop faible.

Caractérisation physico-chimique

RMN ^1H : δ (ppm) : 4,56 (q, $J=7,2$ Hz, 2H, O-CH₂-CH₃ malonate); 4,50 (t, $J=6,4$ Hz, 2H, O-CH₂-CH₂); 4,14 (q, $J=7,2$ Hz, 2H, O-CH₂-CH₃ chaîne); 2,34 (t, $J=7,2$ Hz, 2H, O=C-CH₂ chaîne); 2,00-1,85 (m, 2H, CH₂ chaîne); 1,85-1,68 (m, 2H, CH₂ chaîne); 1,68-1,40 (m, 2H, CH₂ chaîne); 1,37 (t, $J=7,2$ Hz, 6H, O-CH₂-CH₃ malonate et chaîne).

Conclusion

En conclusion, ce travail de thèse s'est divisé en deux grandes parties autour des nanotubes de carbone et de nitrure de bore. La première (et principale) partie a consisté en l'amélioration de la qualité des échantillons bruts de synthèse de nanotubes monofeuillets et en leur traitement post-synthèse. Un procédé de purification constitué d'étapes de centrifugation et de lavage des échantillons bruts a tout d'abord été développé. Celui-ci a permis d'obtenir des échantillons riches en nanotubes de nitrure de bore monofeuillets qui ont été ensuite utilisés pour des études de fonctionnalisation chimique et d'optique. A l'issue de la séquence de purification, des échantillons de coques de nitrure de bore ont également pu être isolés. Les coques constituent l'impureté principale des échantillons bruts de synthèse et l'isolement de ces nanostructures permet leur caractérisation et l'identification des composants qui leur sont dues dans les caractérisations des échantillons de nanotubes bruts. Une limitation de ce procédé est que l'enchaînement des étapes de sonication, centrifugation et lavage accumule de l'amorphe autour des nanotubes. La gaine présente autour des nanotubes purifiés ne facilite pas les études ultérieures de réactivité chimique et de caractérisation des tubes notamment en optique. L'étude détaillée des conditions dans lesquelles l'amorphe s'agrége autour des tubes devrait permettre d'améliorer la qualité des échantillons en sortie de la purification. Des améliorations restent également réalisables au niveau de la synthèse, avec pour objectif l'obtention d'échantillons de qualité encore supérieure. Il conviendrait notamment d'éliminer le moindre contact avec l'air des échantillons et du réacteur de synthèse.

Les échantillons de nanotubes et de coques purifiés ont ensuite été utilisés pour étudier la fonctionnalisation chimique des nanostructures de nitrure de bore. Les rares méthodes de fonctionnalisation décrites pour les nanotubes de nitrure de bore le sont sur des nanotubes multifeuillets [145, 146, 147]. Nous avons pu vérifier en utilisant des conditions identiques à celles décrites que les interactions mises en jeu ne sont pas suffisantes pour fonctionnaliser de la même façon les nanotubes monofeuillets purifiés. Différentes voies de fonctionnalisation - covalente ou non - des nanotubes monofeuillets ont été envisagées au cours de ce travail. Deux méthodes principales développées ont permis la fonctionnalisation efficace des nanotubes monofeuillets. Ces deux voies sont l'utilisation de quinuclidines et de borazines et mettent en jeu des interactions non covalentes entre les molécules chimiques et les nanotubes. L'affinité existant entre les molécules et le réseau de nitrure de bore est fondée sur des interactions entre des atomes d'azote riches en électrons et des atomes de bore lacunaires en électrons. L'utilisation d'une quinuclidine et d'une borazine substituées par des longues chaînes alkyles a permis la solubilisation des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets en milieu organique. L'utilisation d'une quinuclidine substituée par une glycine a également permis la solubilisation de nanotubes multifeuillets en milieu aqueux, mais aucune des substitutions réalisées sur le squelette quinuclidine n'a pour l'instant été suffisante pour solubiliser dans l'eau les nanotubes monofeuillets. Le développement d'une

borazine susceptible de permettre la solubilisation des nanotubes dans l'eau a été ralenti par les difficultés d'identification du produit de synthèse.

Ces deux méthodes de fonctionnalisation chimique non covalente des nanotubes mono-feuillets permettent d'identifier le type d'interaction le plus favorable pour fonctionnaliser les nanotubes. Le développement de structures plus évoluées à partir des mêmes squelettes quinuclidine et borazine devrait permettre d'une part la solubilisation des nanotubes monofeuillets aussi bien que multifeuillets dans l'eau et d'autre part la modulation de la force de la fonctionnalisation.

La validité des méthodes de purification et fonctionnalisation des nanotubes de nitrure de bore que nous avons développées a pu être démontrée par leur application à une variété d'échantillons de nitrure de bore incluant des coques et deux types de nanotubes multifeuillets. Ainsi, nous avons développé une méthode de purification et deux méthodes de fonctionnalisation chimique non covalente applicables à tous les types de nanostructures de nitrure de bore.

La caractérisation des défauts créés par l'irradiation neutrons du réseau de hBN et des nanotubes de nitrure de bore a été réalisée afin d'envisager d'une part l'utilisation de ces matériaux riches en bore pour la boroneurothérapie et d'autre part la fonctionnalisation covalente des nanotubes de nitrure de bore par substitution électrophile des atomes de lithium créés au sein du réseau par l'irradiation. Ces travaux ont montré que les défauts créés par l'irradiation correspondent bien à la transformation sélective des atomes de ^{10}B en atomes de ^7Li et que la structure hexagonale n'est pas détruite. De plus, le traitement des échantillons irradiés dans certaines conditions semble permettre la fixation de molécules à la surface des plaquettes de façon covalente.

Des études supplémentaires d'irradiation de nanotubes de nitrure de bore par les neutrons devraient permettre de déterminer les conditions exactes dans lesquelles une fonctionnalisation covalente du réseau est permise à partir des atomes de lithium créés au sein du réseau par l'irradiation.

La seconde partie de ce travail a été orientée vers la séparation de nanotubes de carbone en fonction de leurs propriétés. De nombreuses méthodes ont été développées depuis la première synthèse de nanotubes de carbone pour séparer ceux-ci en fonction de leurs propriétés électroniques [171, 177], leur hélicité [184, 185] ou leurs dimensions [187, 188]. Cependant, la plupart des méthodes développées sont spécifiques à un type d'échantillon et le développement de nouvelles méthodes de séparation des tubes en fonction de leurs propriétés reste un domaine à enrichir. Deux voies de séparation des tubes ont été envisagées au cours de ce travail, l'une plus physique faisant appel à l'irradiation micro-ondes d'échantillons de nanotubes de carbone, et l'autre plus chimique impliquant des interactions spécifiques entre les fullérènes et les nanotubes de carbone. Une méthode d'enrichissement des échantillons en nanotubes de grand diamètre a d'abord été développée à partir de l'irradiation micro-ondes d'échantillons de nanotubes contenant une large gamme de diamètres. Dans le cadre de cette étude, nous avons en premier lieu caractérisé l'apport des nanotubes de carbone pour l'allumage de plasmas de gaz rares à pression atmosphérique sous irradiation micro-ondes. L'analyse des phénomènes impliqués dans cet allumage a ensuite mis en évidence l'importance de l'émission de champ des nanotubes ; l'émission d'électrons par les nanotubes conduit à la vaporisation partielle de l'échantillon impliqué. Nous avons enfin montré que l'échantillon est enrichi après ce traitement en nanotubes de plus grand diamètre.

L'initiation de plasmas de gaz rares à pression atmosphérique a été pleinement caractérisée et interprétée. L'utilisation de nanotubes de carbone pour initier des plasmas à pression atmosphérique pourrait être étendue à d'autres gaz, notamment des gaz carbonés qui ne seraient pas pollués par la vaporisation des tubes lors de l'émission de champ.

Une autre étude a été envisagée pour permettre la séparation des nanotubes de carbone selon leurs propriétés électroniques par interaction avec des molécules comportant des fullérènes. Les propriétés électroniques particulières des fullérènes permettent en effet d'espérer que l'interaction entre les tubes et les fullérènes induise une sélectivité au sein des nanotubes. Les difficultés de synthèse et d'optimisation de cette étude impliquant des fullérènes fonctionnalisés n'ont pas permis de mener à bout le développement d'une molécule présentant une affinité spécifique pour un type de tube.

Annexe A

Liste des abréviations

Cette liste regroupe les différentes abréviations utilisées au cours de ce manuscrit et leurs significations.

- hBN= nitrure de bore hexagonal
- BNNT= nanotube(s) de nitrure de bore
- SW-BNNT= nanotube(s) de nitrure de bore monofeuillet(s)
- MW-BNNT= nanotube(s) de nitrure de bore multifeuillet(s)
- CoMoCAT= nanotubes de carbone dont les échantillons présentent une faible distribution de chiralités
- HiPCo= mode de synthèse de nanotubes de carbone
- CVD= dépôt en phase vapeur
- VLS= vapeur - liquide - solide
- STM= microscopie à effet tunnel
- STS= spectroscopie à effet tunnel
- MET= microscopie électronique en transmission
- STEM= microscopie électronique en transmission à balayage
- MEB= microscopie électronique à balayage
- EELS= spectroscopie par pertes d'énergie électronique
- FEG= canon à émission de champ
- EDS= spectroscopie par dispersion d'énergie
- ATG= analyse thermogravimétrique
- ICP/MS= spectroscopie de masse quadrupolaire à source plasma
- RMN= résonance magnétique nucléaire
- PLE= photoluminescence d'excitation
- DRASC= diffusion Raman anti-Stokes cohérente
- SDS= dodécylsulfate de sodium
- DCM= dichlorométhane
- THF= tétrahydrofurane
- DMF= diméthylformamide
- PEG= polyéthylène glycol
- DEAD= azodicarboxylate de diéthyle
- DIAD= azodicarboxylate de diisopropyle
- LiHMDS= hexaméthylidisylazide de lithium
- TPAP= perruthénate de tétrapropylammonium
- NMO= N-oxyde de N-méthylmorpholine

- PmPV' = poly(*m*-phénylènevinylène-*co*- 2,5-dioctyloxy- *p*phénylènevinylène)
- BNT = boroneutrothérapie
- ADN = acide désoxyribonucléique

Annexe B

Etude des spectres d'absorption du hBN en suspension

Cette annexe décrit l'étude des spectres d'absorption du hBN en suspension dans un solvant. Le but de cette étude est d'identifier l'origine des bandes composant ce spectre, par l'étude de leur évolution dans différentes conditions. A terme, le but est de pouvoir analyser plus facilement les spectres d'absorption réalisés sur les échantillons de nanotubes de nitrure de bore en suspension.

Le spectre d'une suspension de hBN dans l'éthanol acquis entre 200 et 600 nm est composé de trois signaux principaux : une bande à 280 nm (4,4 eV) et une bande vers 210 nm (5,9 eV) avec un épaulement vers 230 nm (5,4 eV) environ.

Influence de la morphologie des cristaux

Nous avons d'abord étudié l'influence de la morphologie des plaquettes de hBN sur l'intensité des bandes du spectre. Nous avons utilisé trois échantillons de hBN de morphologies différentes. Des images MET des trois échantillons sont présentées sur la figure B.1.

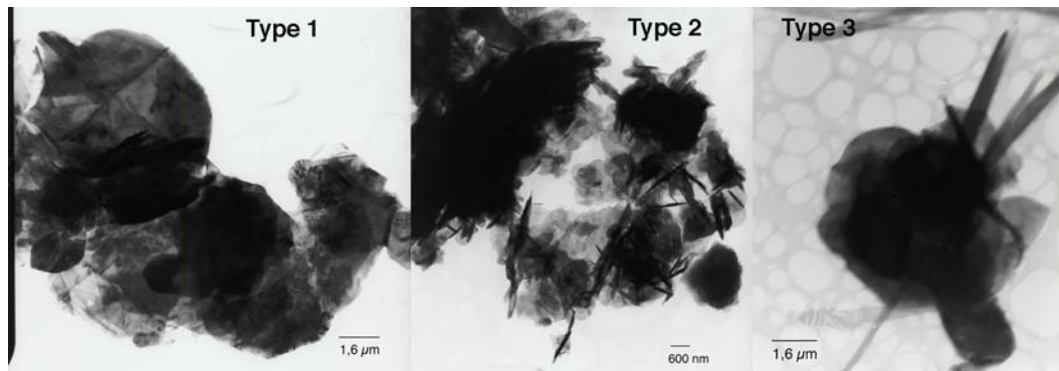


FIG. B.1 – Images MET des trois échantillons de hBN.

L'échantillon de type 1 est constitué de plaquettes sans direction privilégiée et de taille de l'ordre de 1 à 5 μm .

L'échantillon de type 2 est constitué de plaquettes de plus petite taille et possédant souvent une direction privilégiée.

L'échantillon de type 3 est moins homogène et constitué de plaquettes de toutes tailles, avec ou sans direction privilégiée.

Les spectres acquis sur des suspensions dans l'éthanol de ces trois échantillons sont présentés sur la figure B.2

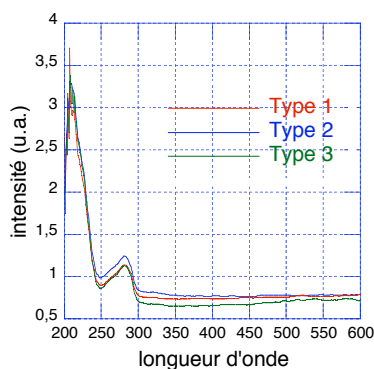


FIG. B.2 – Spectre d'absorption des trois types d'échantillons en suspension dans l'éthanol.

Les spectres d'absorption des trois échantillons en suspension dans l'éthanol sont identiques. Par conséquent, l'intensité et la longueur d'onde des bandes du spectre sont indépendantes de la morphologie des plaquettes contenues dans l'échantillon.

Influence du temps passé dans le solvant

Les spectres des échantillons préparés depuis plus de temps semblent présenter des bandes plus marquées que ceux des échantillons récents, nous avons ensuite étudié l'influence du temps écoulé depuis la mise en suspension sur le spectre. Un échantillon a été conservé pendant plusieurs semaines après sa mise en suspension dans l'éthanol et des spectres d'absorption ont été acquis régulièrement à la même concentration. Les spectres correspondants sont présentés sur la figure B.3.

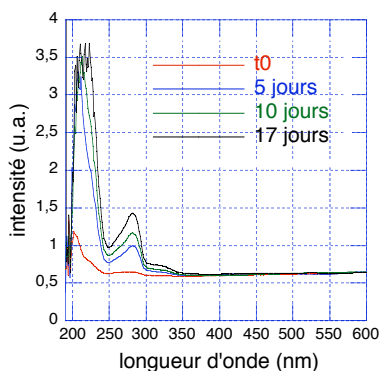


FIG. B.3 – Evolution du spectre d'absorption en fonction du temps passé dans l'éthanol.

L'intensité des bandes du spectre augmente avec le temps passé dans l'éthanol. L'intensité des bandes d'absorption ne dépend donc pas de la nature microscopique de l'échantillon

mais du temps qu'il a passé en suspension dans l'éthanol. L'intensité de la bande située vers 210 nm n'est pas représentative car le capteur du spectromètre UV sature lorsque l'absorption dépasse la valeur 3. La variation d'intensité des bandes suggère l'existence d'une interaction entre l'éthanol et le hBN qui donnerait naissance à ces bandes.

De plus, lorsqu'un échantillon a été conservé dans l'éthanol, puis l'éthanol évaporé sous vide primaire et l'échantillon redispersé dans l'éthanol, les bandes conservent leur intensité. Par exemple, les bandes d'absorption d'un échantillon qui est resté 10 jours dans l'éthanol ont la même intensité que celles d'un échantillon resté 5 jours dans l'éthanol puis 5 jours à sec. L'origine des temps qui joue un rôle dans l'évolution des bandes est par conséquent la première exposition à l'éthanol.

Influence du lavage des échantillons

Afin de déterminer si les bandes peuvent être dues à une impureté contenue dans le hBN et soluble dans l'éthanol, nous avons utilisé ensuite un échantillon de hBN ayant été préalablement lavé successivement avec de l'éthanol, du THF et du dichlorométhane et redispersé dans l'éthanol. Le spectre obtenu (présenté sur la figure B.4) est similaire à celui du hBN non prélavé.

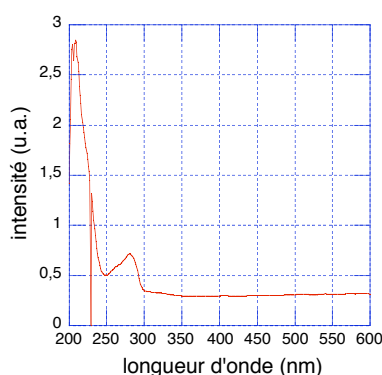


FIG. B.4 – Spectre d'absorption du hBN prélavé avant dispersion dans l'éthanol.

De plus, l'intensité des bandes augmente toujours avec le temps passé dans l'éthanol. En conclusion, l'existence des bandes n'est pas due à une impureté dans l'échantillon de hBN. La nature de ces bandes semble donc liée à une interaction entre le hBN et le solvant.

Influence du solvant de dispersion

Afin d'éclaircir la nature des interactions entre le hBN et l'éthanol, des spectres ont été réalisés dans des solvants aux propriétés diverses. La figure B.5 présente une superposition des spectres des dispersions de hBN dans ces solvants.

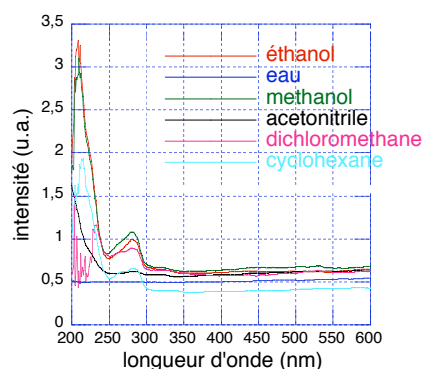


FIG. B.5 – Evolution du spectre d'absorption en fonction du solvant de dispersion.

Les spectres des dispersions réalisées dans tous les solvants hormis l'eau et le DMSO présentent des bandes aux mêmes longueurs d'onde que pour l'éthanol. Seul le dichlorométhane prive le spectre de la composante à 210 nm. Les intensités relatives des bandes et leurs longueurs d'onde varient légèrement d'un solvant à l'autre, mais l'allure globale du spectre reste la même. De plus, l'intensité des bandes augmente quel que soit le solvant utilisé de la même façon dans le temps que les bandes des spectres réalisés dans l'éthanol. Enfin, dans la mesure où les spectres des dispersions dans l'eau n'ont pas de bandes, nous avons utilisé un échantillon dont les bandes sont marquées dans l'éthanol et l'avons dispersé dans l'eau après évaporation sous vide primaire. Le spectre obtenu dans l'eau ne présente plus les bandes qui étaient présentes dans l'éthanol (voir figure B.6).

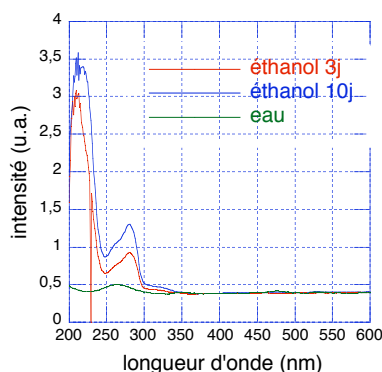


FIG. B.6 – Evolution du spectre d'absorption par repassage dans l'eau.

L'existence des bandes est donc dépendante de la nature du solvant en plus du temps passé dans le solvant. Cependant, aucune caractéristique des solvants envisagée (polarité, proticité, taille des molécules, présence d'oxygène ou d'azote) n'a pu être reliée à leur efficacité pour faire émerger les bandes d'absorption du spectre du hBN.

Conclusion

En conclusion, les spectres d'absorption réalisés sur des échantillons de hBN en suspension présentent dans l'éthanol deux bandes à 210 et 280 nm, et un épaulement à 230

nm environ. L'existence de ces bandes est indépendante de la morphologie des cristallites contenus dans l'échantillon et n'est pas due à la solubilisation dans l'éthanol d'une impureté contenue dans les échantillons de hBN. Ces bandes semblent donc être liées à une interaction entre le hBN et l'éthanol. L'utilisation de solvants de propriétés diverses a montré que cette interaction n'est pas spécifique à l'éthanol. En effet, à part l'eau et le DMSO, tous les solvants utilisés pour la dispersion des échantillons ont permis l'obtention des bandes, quelle que soit leur nature chimique ou leur polarité. De plus, l'intensité des bandes d'absorption augmente avec le temps passé depuis la première dispersion du hBN dans le solvant. Ce caractère peut être cohérent avec l'existence d'une interaction entre le hBN et les solvants qui révélerait peu à peu avec le temps un défaut intrinsèque de la structure du hBN. En conclusion, cette étude a permis d'apporter des éléments utiles à l'interprétation des spectres d'absorption du hBN en solution en évaluant l'influence de divers paramètres. Nous pouvons conclure de ces résultats que les bandes d'absorption du hBN sont dépendantes d'un grand nombre de paramètres dont certains ne sont pas faciles à maîtriser. L'origine des bandes d'absorption semble liée à l'existence d'une interaction entre le hBN et certains solvants qui révélerait un défaut intrinsèque du hBN.

Bibliographie

- [1] Iijima S. « Microtubules of graphitic carbon » *Nature* **1991** 354, 56.
- [2] Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G. « Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide » *Nature* **1992** 360, 444.
- [3] Margulis L., Salitra G., Tenne R., Talianker M. « Nested fullerene-like structures » *Nature* **1993** 365, 113.
- [4] Rubio A., Corkill J.L., Cohen M.L. « Theory of graphitic boron nitride nanotubes » *Phys. Rev. B* **1994** 49, 5081.
- [5] Chopra N.G., Luykken R.J., Cherrey K., Crespi V.H., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A. « Boron nitride nanotubes » *Science* **1995** 269, 966.
- [6] Lee R.S., Gavillet J., Lamy de la Chapelle M., Loiseau A., Cochon J.L., Pigache D., Thibault J., Willaime F. « Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration » *Phys. Rev. B* **2001** 64, R121405.
- [7] Arenal de la Concha, R. « Synthèse de nanotubes de nitrure de bore : études de la structure et des propriétés vibrationnelles et électroniques » **2005** Thèse de doctorat.
- [8] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., editors. « Physical properties of Carbon nanotubes » Imperial College Press, London, **1998**.
- [9] Blase X., Rubio A., Louie S.G. « Stability and band-gap constancy of boron nitride nanotubes » *Europhys. Lett.* **1994** 28, 335.
- [10] Balmain W.H. *Phil. Mag.* **1842** 21, 170.
- [11] Balmain W.H. « Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen » *J. Prakt. Chem.* **1842** 27, 422.
- [12] Hubáček M., Ueki M., Sato T., Brozek V. « High-temperature behaviour of hexagonal boron nitride » *Thermochim. Acta* **1996** 282/283, 359.
- [13] Economy J., Lin R.Y. « Boron nitride fibers in boron and refractory borides » Ed : Matkovich, V.I., Springer, Berlin, **1977**.
- [14] Metals and Ceramics Information center « Engineering property data on selected ceramics, Volume I : Nitrides », Columbus Ohio, **1976**.
- [15] Paine R.T., Narula C.K. « Synthetic routes to BN » *Chem. Rev.* **1990** 90, 73.
- [16] Loiseau A., Willaime F., Demoncey N., Hug G., Pascard H. « Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge » *Phys. Rev. Lett.* **1996** 76(25), 4737.
- [17] Terrones M., Hsu W.K., Terrones H., Zhang J.P., Ramos S., Hare J.P., Castillo R., Prassides K., Cheetham A.K., Kroto H.W. « Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures » *Chem. Phys. Lett.* **1996** 259, 568.

- [18] Lee C.M., Choi S.I., Choi S.S., Hong S.H. « Synthesis of boron nitride nanotubes by arc-jet plasma » *Curr. Appl. Phys.* **2006** 6, 166.
- [19] Nishiwaki A., Oku T. « Atomic structures and formation mechanism of boron nitride nanotubes and nanohorns synthesized by arc-melting LaB₆ powders » *J. Eur. Cer. Soc.* **2006** 26, 435.
- [20] Oku T. « Synthesis and atomic structures of boron nitride nanotubes » *Phys. B* **2002** 323, 357.
- [21] Kuno M., Oku T., Suganuma K. « Synthesis of boron nitride nanotubes and nanocapsules with LaB₆ » *Diamond Rel. Mater.* **2001** 10, 1231.
- [22] Oku T., Kuno M. « Synthesis, argon/hydrogen storage and magnetic properties of boron nitride nanotubes and nanocapsules » *Diamond Rel. Mater.* **2003** 12, 840.
- [23] Cumings J., Zettl A. « Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons » *Chem. Phys. Lett.* **2000** 316, 211.
- [24] Golberg D., Bando Y., Eremets M., Takemura K., Kurashima K., Yusa H. « Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure » *Appl. Phys. Lett.* **1996** 69, 2045.
- [25] Yu D.P., Sun X.S., Lee C.S., Bello I., Lee S.T., Gu H.D., Leung K.M., Zhou G.W., Dong Z.F., Zhang Z. « Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature » *Appl. Phys. Lett.* **1998** 72, 1966.
- [26] Wen Z.G., Ze Z., Gang B.Z., Peng Y.D. « Catalyst effects on formation of boron nitride nano-tubules synthesized by laser ablation » *Sol. Stat. Comm.* **1999** 109, 555.
- [27] Golberg D., Rode A., Bando Y., Mitome M., Gamaly E., Luther-Davies B. « Boron nitride nanostructures formed by ultra-high-repetition rate laser ablation » *Diamond Rel. Mater.* **2003** 12, 1269.
- [28] Laude T., Matsui Y., Marraud A., Jouffrey B. « Long ropes of boron nitride nanotubes grown by a continuous laser heating » *Appl. Phys. Lett.* **2000** 76, 3239.
- [29] Hamilton E.J.M., Dolan S.E., Mann C.M., Colijn H.O., McDonald C.A., Shore S.G. « Preparation of amorphous boron nitride and its conversion to a turbostratic, tubular form » *Science* **1993** 260, 659.
- [30] Gleize M., Scouler M.C., Gadelle P., Caillet M. « Growth of tubular boron nitride filaments » *J. Mater. Sci.* **1994** 29, 1575.
- [31] Shelimov K.B., Moskovits M. « Composite Nanostructures Based on Template-Grown Boron Nitride Nanotubules » *Chem. Mater.* **2000** 12, 250.
- [32] Lourie O.R., Jones C.R., Bartlett B.M., Gibbons P.C., Ruoff R.S., Buhro W.E. « CVD growth of boron nitride nanotubes » *Chem. Mater.* **2000** 12, 1808.
- [33] Ma R., Bando Y., Sato T., Kurashima K. « Growth, morphology, and structure of boron nitride nanotubes » *Chem. Mater.* **2001** 13, 2965.
- [34] Ma R., Bando Y., Sato T., Kurashima K. « Thin boron nitride nanotubes with unusual large inner diameters » *Chem. Phys. Lett.* **2001** 350, 434.
- [35] Tang C., Bando Y., Golberg D. « Multi-walled BN nanotubes synthesized by carbon-free method » *J. Sol. Stat. Chem.* **2004** 177, 2670.
- [36] Ma R., Bando Y., Sato T. « CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts » *Chem. Phys. Lett.* **2001** 337, 61.

- [37] Tang C., Bando Y., Sato T., Kurashima K. « A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes » *Chem. Commun.* **2002** 12, 1290.
- [38] Wang X.Z., Wu Q., Hu Z., Chen Y. « Template-directed synthesis of boron nitride nanotube arrays by microwave plasma chemical reaction » *Electrochim. Act.* **2007** 52, 2841.
- [39] Terauchi M., Tanaka M., Matsuda H., Takeda M., Kimura K. « Helical nanotubes of hexagonal boron nitride » *J. Electr. Micros.* **1997** 1, 75.
- [40] Terauchi M., Tanaka M., Suzuki K., Ogino A., Kimura K. « Production of zigzag-type BN nanotubes and BN cones by thermal annealing » *Chem. Phys. Lett.* **2000** 324, 359.
- [41] Tang C.C., Lamy de la Chapelle M., Li P., Liu Y.M., Dang H.Y., Fan S.S. « Catalytic growth of nanotube and nanobamboo structures of boron nitride » *Chem. Phys. Lett.* **2001** 342, 492.
- [42] Tang C.C., Fan S.S., Li P., Liu Y.M., Dang Y. « Synthesis of boron nitride in tubular form » *Mater. Lett.* **2001** 51, 315.
- [43] Tang C.C., Ding X.X., Huang X.T., Gan Z.W., Qi S.R., Liu W., Fan S.S. « Effective growth of boron nitride nanotubes » *Chem. Phys. Lett.* **2002** 356, 254.
- [44] Cai P., Chen L., Shi L., Yang Z., Zhao A., Gu Y., Huang T., Qian Y. « One convenient synthesis route to boron nitride nanotube » *Sol. Stat. Comm.* **2005** 133, 621.
- [45] Chen Y. « Mechanical Alloying and Milling » *Adv. Mater.* **2005** 17, 2893.
- [46] Chen Y., Fitz Gerald J., Williams J.S., Bulcock S. « Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling » *Chem. Phys. Lett.* **1999** 299, 260.
- [47] Chen Y., Chadderton L.T., Fitz Gerald J., Williams J.S. « A solid-state process for formation of boron nitride nanotubes » *Appl. Phys. Lett.* **1999** 74, 2960.
- [48] Chen Y., Chadderton L.T., Williams J.S., FitzGerald J. « Solid-state formation of carbon and boron nitride nanotubes » *J. Metast. Nanocryst. Mater.* **1999** 8, 63.
- [49] Tang C., Bando Y., Sato T. « Catalytic growth of boron nitride nanotubes » *Chem. Phys. Lett.* **2002** 362, 185.
- [50] Bae S.Y., Seo H.W., Park J., Choi Y.S., Park J.C., Lee S.Y. « Boron nitride nanotubes synthesized in the temperature range 1000-1200°C » *Chem. Phys. Lett.* **2003** 374, 534.
- [51] FitzGerald J.D., Chen Y., Conway M.J. « Nanotube growth during annealing of mechanically milled boron » *Appl. Phys. A* **2003** 76, 107.
- [52] Huo K.F., Hu Z., Chen F., Fu J.J., Chen Y., Liu B.H., Ding J., Dong Z.L., White T. « Synthesis of boron nitride nanowires » *Appl. Phys. Lett.* **2002** 80, 3611.
- [53] Chen, Y., FitzGerald J., Williams J.S., Willis P. « Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes » *J. Metast. Nanocryst. Mater.* **1999** 2-6, 173.
- [54] Chen Y., Conway M., Williams J.S. « Large-quantity production of high-yield boron nitride nanotubes » *J. Mater. Res.* **2002** 17(8) 1896.
- [55] « One-dimensional nanomaterials synthesized using high-energy ball milling and annealing process » *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2006** 7, 839.
- [56] Lim S.H., Luo J., Ji W., Lin J. « Synthesis of boron nitride nanotubes and its hydrogen uptake » *Cat. Tod.* **2007** 120, 346.

- [57] Han W., Bando Y., Kurashima K., Sato T. « Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction » *Appl. Phys. Lett.* **1998** 73, 3085.
- [58] Fuentes G.G., Borowiak-Palen E., Pichler T., Liu X., Graff A., Behr G., Kalenczuk R.J., Knupfer M., Fink J. « Electronic structure of multiwall boron nitride nanotubes » *Phys. Rev. B* **2003** 67, 35429.
- [59] Borowiak-Palen E., Rummeli M., Gemming T., Knupfer M., Kalenczuk R.J., Pichler T. « Formation of novel nanostructures using carbon nanotubes as a frame » *Synth. Met.* **2005** 153, 345.
- [60] Deepak F.L., Vinod C.P., Mukhopadhyay K., Govindaraj A., Rao C.N.R. « Boron nitride nanotubes and nanowires » *Chem. Phys. Lett.* **2002** 353, 345.
- [61] Han W.Q., Mickelson W., Cumings J., Zettl A. « Transformation of $B_xC_yN_z$ nanotubes to pure BN nanotubes » *Appl. Phys. Lett.* **2002** 81(6), 1110.
- [62] Yang Z., Shi L., Chen L., Gu Y., Cai P., Zhao A., Qian Y. « Synthesis, characterization and properties of novel BN nanocages from a single-source precursor » *Chem. Phys. Lett.* **2005** 405, 229.
- [63] Pan Y., Huo K., Hu Y., Fu J., Lu Y., Dai Z., Hu Z., Chen Y. « Boron nitride nanocages synthesized by a moderate thermochemical approach » *Small* **2005** 1 (12), 1199.
- [64] Yeadon M., Lin M., Loh K.P., Boothroyd C.B., Fu J., Hu Z. « Direct observation of boron nitride nanocage growth by molecular beam nitridation and liquid-like motion of Fe-B nanoparticles » *J. Mater. Chem.* **2003** 13, 2573.
- [65] Koi N., Oku T., Narita I., Suganuma K. « Synthesis of huge boron nitride cages » *Diamond Rel. Mat.* **2005** 1190.
- [66] Oku T., Nishiwaki A., Narita I. « Formation and atomic structure of B_nN_n ($n=24-60$) clusters studied by mass spectrometry, high-resolution electron microscopy and molecular orbital calculations » *Phys. B* **2004** 351, 184.
- [67] Zhang H., FitzGerald J.D., Chadderton L.T., Yu J., Chen Y. « Growth and structure of prismatic boron nitride nanorods » *Phys. Rev. B* **2006** 74, 045407.
- [68] Oku T., Nishiwaki A. « Formation and atomic structure of boron nitride nanohorns encaging boron nitride cluster » *Phys. E* **2005** 29 (3-4), 712.
- [69] Oku T., Hiraga K., Matsuda T., Hirai T., Hirabayashi M. « Formation and structures of multiply-twinned nanoparticles with fivefold symmetry in chemical vapor deposited boron nitride » *Diamond Rel. Mat.* **2003** 12, 1918.
- [70] Paine R.T., Narula C.K. « Synthetic routes to BN » *Chem. Rev.* **1990** 90, 73.
- [71] Chopra N., Zettl A. « Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube » *Solid Stat. Comm.* **1998** 105(5), 297.
- [72] Hernandez E., Goze C., Bernier P., Rubio A. « Elastic properties of C and $B_xC_yN_z$ composite » *Phys. Rev. Lett.* **1998** 80, 4502.
- [73] Choi S.R., Bansal N.T., Garg A. « Mechanical and Microstructural Characterization of Boron Nitride Nanotubes-Reinforced SOFC Seal Glass Composite » *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **2007** 26.
- [74] Bansal N.P., Hurst J.B., Choi S.R. « Boron-nitride reinforced glass composites » *NASA/TM* **2005** 213874.

- [75] Zhen Z., Zhao J., Chen Z., Gao X., Yan T., Wen B., von Ragué Schleyer P. « Comparative study of hydrogen adsorption on carbon and BN nanotubes » *J. Phys. Chem. B* **2006** 110(27), 13363.
- [76] Jhi S.H. « Activated boron nitride nanotubes : A potential material for room-temperature hydrogen storage » *Phys. Rev. B* **2006** 74, 155424.
- [77] Mpourmpakis G., Froudakis E. « Why boron nitride nanotubes are preferable to carbon nanotubes for hydrogen storage? An ab initio theoretical study » *Cat. Tod.* **2006** 120(3-4), 341.
- [78] Ma R., Bando Y., Zhu H., Sato T., Xu C., Wu D. « Hydrogen uptake in boron nitride nanotubes at room temperature » *J. Am. Chem. Soc.* **2002** 124, 7672.
- [79] Oku T., Kuno M. « Synthesis, argon/hydrogen storage and magnetic properties of boron nitride nanotubes and nanocapsules » *Diamond Rel. Mater.* **2003** 12, 840.
- [80] Chen X., Gao X.P., Zhang H., Zhou Z., Hu W.K., Pan G.L., Zhu H.Y., Yan T.Y., Dong D.Y. « Preparation and electrochemical hydrogen storage of boron nitride nanotubes » *J. Phys. Chem. B* **2005** 109, 11525.
- [81] Cumings J., Zetl A. « Field emission and current-voltage properties of boron nitride nanotubes » *Solid Stat. Comm.* **2004** 129, 661.
- [82] Czerw R., Webster S., Carroll D.L., Vieira S.M.C., Birkett P.R., Rego C.A. « Tunneling microscopy and spectroscopy of multiwalled boron nitride nanotubes » *Appl. Phys. Lett.* **2003** 83(8), 1617.
- [83] Chen Y., Zou J., Campbell S.J., Le Caer G. « Boron nitride nanotubes : pronounced resistance to oxidation » *Appl. Phys. Lett.* **2004** 84(13), 2430.
- [84] Meunier V., Roland C., Bemholc J., Nardelli M.B. « Electronic and field emission properties of boron nitride/carbon nanotube superlattices » *Appl. Phys. Lett.* **2002** 81(1), 46.
- [85] Ko F.H. , Lee C.Y., Ko C.J., Chu T.C. « Purification of multi-walled carbon nanotubes through microwave heating of nitric acid in a closed vessel » *Carbon* **2005** 43, 727.
- [86] Xiu Y.Q., Peng H., Hauge R.H., Smalley R.E. « Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes » *NanoLett.* **2005** 5 (1), 163.
- [87] Wang Y., Shan H., Hauge R.H., Pasquali M., Smalley R.E. « A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes » *J. Phys. Chem. B* **2007** 111, 1249.
- [88] Song X., Fang Y. « A technique of purification process of single-walled carbon nanotubes with air » *Spectrochimica Acta A* **2006** 67 (3-4), 1131.
- [89] Tobias G., Shao L., Salzmänn C.G., Huh Y., Green M.L.H. « Purification and opening of carbon nanotubes using steam » *J. Phys. Chem. B* **2006** 110, 22318.
- [90] Dailly A., Yim J.W.L., Ahn C.C., Miura E., Yazami R., Fultz B. « Purification of carbon single-wall nanotubes by potassium intercalation and exfoliation » *Appl. Phys. A* **2005** 80, 717.
- [91] Coleman J.N., Dalton A.B., Curran S., Rubio A., Davey A.P., Drury A., McCarthy B., Lahr B., Ajayan P.M., Roth S., Barklie R.C., Blau W.J. « Phase separation of carbon nanotubes and turbostratic graphite using a functional organic polymer » *Adv. Mater.* **2000** 12 (3), 213.

- [92] Yudaska M., Zhang M., Jabs C., Iijima S. « Effect of an organic polymer in purification and cutting of single-wall carbon nanotubes » *Appl. Phys. A* **2000** 71, 449.
- [93] Rinzler A.G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.J., Boul P.J., Lu A.H., Heymann D., Colbert D.T., Lee R.S., Fischer J.E., Rao A.M., Eklund P.C., Smalley R.E. « Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes : process, product and characterization » *Appl. Phys. A* **1998** 67, 29.
- [94] Yu A., Bekyarova E., Itkis M.E., Fakhrutdinov D., Webster R., Haddon R.C. « Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes » *J. Am. Chem. Soc.* **2006** 128 (30), 9902.
- [95] Bando S., Rao A.M., Williams K.A., Thess A., Smalley R.E., Eklund P.C. « Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration » *J. Phys. Chem. B* **1997** 101, 8839.
- [96] Kim Y., Luzzi D.E. « Purification of pulsed-LASER synthesized single-wall carbon nanotubes by magnetic filtration » *J. Phys. Chem. B* **2005** 109, 16636.
- [97] Dyke C.A., Stewart M.P., Tour J.M. « Separation of single-walled carbon nanotubes on silica gel. Materials morphology and Raman excitation wavelength affect data interpretation » *J. Am. Chem. Soc.* **2005** 127, 4497.
- [98] Zhao B., Hu H., Niyogi S., Itkis M.E., Hamon M.A., Bhowmik P., Meier M.S., Haddon R.C. « Chromatographic purification and properties of soluble single-walled carbon nanotubes » *J. Am. Chem. Soc.* **2001** 123, 11673.
- [99] Duesberg G.S., Blau W., Byrne H.J., Muster J., Burghard M., Roth S. « Chromatography of carbon nanotubes » *Synth. Met.* **1999** 103, 2484.
- [100] Duesberg G.S., Muster J., Krstic V., Burghard M., Roth S. « Chromatographic size-separation of single-wall carbon nanotubes » *Appl. Phys. A* **1998** 67, 117.
- [101] Duesberg G.S., Burghard M., Muster J., Philipp G., Roth S. « Separation of carbon nanotubes by size-exclusion chromatography » *Chem. Commun.* **1998** 435.
- [102] Holzinger M., Hirsch A., Bernier P., Duesberg G.S., Burghard M. « A new purification method for single-wall carbon nanotubes » *Appl. Phys. A* **2000** 70, 599.
- [103] Doom S.K., Fields R.E., Hu H., Hamon M.A., Haddon R.C., Selegue J.P., Majidi V. « High resolution capillary electrophoresis of carbon nanotubes » *J. Am. Chem. Soc.* **2002** 124 (12), 3169.
- [104] Zhi C., Bando Y., Tang C., Honda S., Sato K., Kuwahara H., Golberg D. « Purification of boron nitride nanotubes through polymer wrapping » *J. Phys. Chem. B* **2006** 110 (4), 1525.
- [105] Keogh S.M., Hedderman T.G., Lynch P., Farrell G.F., Byrne H.J. « Bundling and diameter selectivity in HiPco SWNTs poly(*p*-phenylene vinylene-co-2,5-dioctyloxy-*m*-phenylene vinylene) composites » *J. Phys. Chem. B* **2006** 110(39), 19369.
- [106] Keogh S.M., Hedderman T.G., Grogan E., Farrell G., Chambers G., Byrne H.J. « Spectroscopic analysis of single-walled carbon nanotubes and semiconjugated polymer composites » *J. Phys. Chem. B* **2004** 108(20), 6233.
- [107] Chen H., Chen Y., Yu J., Williams J. « Purification of boron nitride nanotubes » *Chem. Phys. Lett.* **2006** 425, 315.
- [108] Khabashesku V.N., Billups W.E., Margrave J.L. « Fluorination of single-wall carbon nanotubes and subsequent derivatization reactions » *Acc. Chem. Res.* **2002** 35, 1087.

- [109] Hamwi A., Alvergnat H., Bonnamy S., Béguin F. « Fluorination of carbon nanotubes » *Carbon* **1997** 35(6), 723.
- [110] Touhara H., Okino F. « Property control of carbon materials by fluorination » *Carbon* **2000** 38, 241.
- [111] Mickelson E.T., Huffman C.B., Rinzler A.G., Smalley R.E., Hauge R.H., Margrave J.L. « Fluorination of single-wall carbon nanotubes » *Chem. Phys. Lett.* **1998** 296, 188.
- [112] Boul P.J., Mickelson E.T., Huffman C.B., Ericson L.M., Chiang I.W., Smith K.A., Colbert D.T., Hauge R.H., Margrave J.L., Smalley R.E. « Reversible sidewall functionalization of buckytubes » *Chem. Phys. Lett.* **1999** 310, 367.
- [113] Saini R.K., Chiang I.W., Peng H., Smalley R.E., Billups W.E., Hauge R.H., Margrave J.L. « Covalent sidewall functionalization of single wall carbon nanotubes » *J. Am. Chem. Soc.* **2003** 125, 3617.
- [114] Chen J., Hamon M.A., Hu H., Chen Y., Rao A.M., Eklund P.C., Haddon R.C. « Solution properties of single-walled carbon nanotubes » *Science* **1998** 282, 95.
- [115] Kamaras, K., Itkis M.E., Hu H., Zhao B., Haddon R.C. « Covalent bond formation to a carbon nanotube metal » *Science* **2003** 301, 1501.
- [116] Hu H., Zhao B., Hamon M.A., Kamaras, K., Itkis M.E., Haddon R.C. « Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes by addition of dichlorocarbene » *J. Am. Chem. Soc.* **2003** 125, 14893.
- [117] Holzinger M., Abraham J., Whelan P., Graupner R., Ley L., Hennrich F., Kappes M., Hirsch A. « Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R)-oxycarbonyl nitrenes » *J. Am. Chem. Soc.* **2003** 125, 8566.
- [118] Holzinger M., Steinmetz J., Samaille D., Glerup M., Paillet M., Bernier P., Ley L., Graupner R. « [2+1] cycloaddition for cross-linking SWCNTs » *Carbon* **2004** 42, 941.
- [119] Delgado J.L., de la Cruz P., Langa F., Urbina A., Casado J., Navarrete J.T.L. « Microwave-assisted sidewall functionalization of single-wall carbon nanotubes by Diels-Alder cycloaddition » *Chem. Commun.* **2004** 1734.
- [120] Georgakilas V., Kordatos K., Prato M., Guldi D.M., Holzinger M., Hirsch A. « Organic functionalization of carbon nanotubes » *J. Am. Chem. Soc.* **2002** 124(5), 760.
- [121] Tagmatarchis N., Prato M. « Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions » *J. Mater. Chem.* **2004** 14, 437.
- [122] Maggini M., Scorrano G., Prato M. « Addition of azomethine ylides to C₆₀ : synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines » *J. Am. Chem. Soc.* **1993** 115, 9798.
- [123] Bahr J.L., Yang J., Kosynkin D.V., Bronikowski M.J., Smalley R.E., Tour J.M. « Functionalization of carbon nanotubes by electro-chemical reduction of aryl diazonium salts : a bucky paper electrode » *J. Am. Chem. Soc.* **2001** 123, 6536.
- [124] Hudson J.L., Casavant M.J., Tour J.M. « Water-soluble, exfoliated, nonroping single-wall carbon nanotubes » *J. Am. Chem. Soc.* **2004** 126, 11158.
- [125] Dyke C.A., Tour J.M. « Solvent-free functionalization of carbon nanotubes » *J. Am. Chem. Soc.* **2003** 125, 1156.
- [126] Peng H., Alemany L.B., Margrave J.L., Khabashesku V.N. « Carboxylic acid functionalization of single-walled carbon nanotubes » *J. Am. Chem. Soc.* **2003** 125, 15174.

- [127] Ying Y., Saini R.K., Liang F., Sadana A.K., Billupe W.E. « Functionalization of carbon nanotubes by free radicals » *Org. Lett.* **2003** 5(9), 1471.
- [128] Lin Y., Taylor S., Huang W., Sun Y.P. « Characterization of fractions from repeated functionalization reactions of carbon nanotubes » *J. Phys. Chem. B* **2003** 107, 914.
- [129] Fu K., Huang W., Lin Y., Riddle L.A., Carroll D.L., Sun Y.P. « Defunctionalization of functionalized carbon nanotubes » *NanoLett.* **2001** 1(8), 439.
- [130] Huang W., Taylor S., Fu K., Lin Y., Zhang D., Hanks T.W., Rao A.M., Sun Y.P. « Attaching proteins to carbon nanotubes via diimide-activated amidation » *NanoLett.* **2002** 2(4), 311.
- [131] Zhang Y., Li J., Shen Y., Wang M., Li J. « Poly-L-lysine functionalization of single-walled carbon nanotubes » *J. Phys. Chem. B* **2004** 108, 15343.
- [132] Tang B.Z., Xu H. « Preparation, alignment, and optical properties of soluble poly(phenylacetylene)-wrapped carbon nanotubes » *Macromol.* **1999** 32, 2569.
- [133] Fournet P., O'Brien D.F., Coleman J.N., Hörhold H.H., Blau W.J. « A carbon nanotube composite as an electron transport layer for M3EH-PPV based light-emitting diodes » *Synth. Met.* **2001** 121, 1683.
- [134] Haggenmueller R., Gommans H.H., Rinzler A.G., Fischer J.E., Winey K.I. « Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods » *Chem. Phys. Lett.* **2000** 330, 219.
- [135] Lamy de la Chapelle M., Stéphan C., Nguyen T.P., Lefrant S., Journet C., Bernier P., Munoz E., Benitod A., Maser W.K., Martinez M.T., de la Fuente G.F., Guillard T., Flamant G., Alvarez L., Laplace D. « Raman characterization of single-walled carbon nanotubes and PMMA-nanotubes composites » *Synth. Met.* **1999** 103, 2510.
- [136] Thostenson E.T., Chou T.W. « Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites : processing and mechanical characterization » *J. Phys. D* **2002** 35, L77.
- [137] Balavoine F., Schultz P., Richard C., Mallouh V., Ebbesen T., Mioskowski C. « Helical crystallization of proteins on carbon nanotubes : a first step towards the development of biosensors » *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999** 38 (13-14), 1912.
- [138] Bradley K., Briman M., Star A., Grüner G. « Charge transfer from adsorbed proteins » *NanoLett.* **2004** 4 (2), 253.
- [139] T.G. Hedderman, S.M. Keogh, G. Chambers, H.J. Byrne « In-depth study into the interaction of single walled carbon nanotubes with anthracene and *p*-terphenyl » *J. Phys. Chem. B* **2006** 110(9), 3895.
- [140] Luzzi, D.E., Smith B.W. « Carbon cage structures in single wall carbon nanotubes : a new class of materials » *Carbon* **2000** 38, 1751.
- [141] Smith B.W., Monthieux M., Luzzi D.E. « Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes » *Nature* **1998** 396, 323.
- [142] Davis J.J., Green M.L.H., Hill H.A.O., Leung Y.C., Sadler P.J., Sloan A., Xavier A.V., Tsang S.C. « The immobilisation of proteins in carbon nanotubes » *Inorg. Chim. Act.* **1998** 272, 261.
- [143] Han W.Q., Chang C.W., Zettl A. « Encapsulation of one-dimensional potassium halide crystals within BN nanotubes » *NanoLett.* **2004** 4(7), 1355.
- [144] Mickelson W., Aloni S., Han W.Q., Cumings J., Zettl A. « Packing C₆₀ in boron nitride nanotubes » *Science* **2003** 300, 467.

- [145] Xie S.Y., Wang W., Shiral Fernando K.A., Wang X., Lin Y., Sun Y.P. « Solubilization of boron nitride nanotubes » *Chem. Commun.* **2005** 3670.
- [146] Pal S., Vivekchand S.R.C., Govindaraj A., Rao C.N.R. « Functionalization and solubilization of BN nanotubes by interaction with Lewis bases » *J. Mater. Chem.* **2007** 17, 450.
- [147] Zhi C., Bando Y., Tang C., Xie R., Sekiguchi T., Golberg D. « Perfectly dissolved boron nitride nanotubes due to polymer wrapping » *J. Am. Chem. Soc.* **2005** 127(46), 15996.
- [148] Zhi C., Bando Y., Tang C., Honda S., Sato K., Kuwahara H., Golberg D. « Characteristics of boron nitride nanotube polyaniline composites » *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005** 44, 7929.
- [149] Zhi C., Bando Y., Tang C., Kuwahara H., Golberg D. « Grafting boron nitride nanotubes : from polymers to amorphous and graphitic carbon » *J. Phys. Chem. C* **2007** 111, 1230.
- [150] Zhi C., Bando Y., Tang C., Honda S., Kuwahara H., Golberg D. « Boron nitride nanotubes/polystyrene composites » *J. Mater. Res.* **2006** 21(11), 2794.
- [151] Zhi C., Bando Y., Tang C., Honda S., Sato K., Kuwahara H., Golberg D. « Covalent functionalization : towards soluble multiwalled boron nitride nanotubes » *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005** 44, 7932.
- [152] Ikunoo O.O.T., Sainsbury T., Okawab D., Fréchet J.M.J., Zettl A. « Amine-functionalized boron nitride nanotubes » *Sol. Stat. Comm.* **2007** 142(11), 643.
- [153] Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umezū I. Suzuki S., Ohtsuka Y., Achiba Y. « Optical properties of single wall carbon nanotubes » *Synth. Met.* **1999** 103, 2555.
- [154] Nemanich R.J., Solin S.A., Martin R.M. « Light scattering study of boron nitride microcrystals » *Phys. Rev. B* **1981** 23, 6348.
- [155] Hoffman D.M., Doll G.L., Eklund P.C. « Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0,05-10 eV » *Phys. Rev. B* **1984** 30, 6051.
- [156] Wu J., Han W.Q., Walukiewicz W., Ager III J.W., Shan W., Haller E.E., Zettl A. « Raman spectroscopy and time-resolved photoluminescence of BN and $B_xC_yN_z$ nanotubes » *NanoLett.* **2004** 4(4), 647.
- [157] Arenal R., Ferrari A.C., Reich S., Wirtz L., Mevellec J.Y., Lefrant S., Rubio A., Loiseau A. « Raman spectroscopy of single-wall boron nitride nanotubes » *NanoLett.* **2006** 6(8), 1812.
- [158] Silly M.G., Jaffrennou P., Barjon J., Lauret J.S., Ducastelle F., Loiseau A., Obraztsova E., Attal-Tretout B., Rosencher E. « Luminescence properties of hexagonal boron nitride : cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements. » *Phys. Rev. B* **2007** 75, 085205.
- [159] Jaffrennou P., Donatini F., Barjon J., Lauret J.S., Maguer A., Attal-Tretout B., Ducastelle F., Loiseau A. « Cathodoluminescence imaging and spectroscopy on a single multiwall boron nitride nanotube. » *Chem. Phys. Lett.* **2007** 442, 4-6, 372.
- [160] Taylor E.C., McKillop A., Hawks G.H. « Diphenylketene » *Org. Synth.* **1998** Coll. Vol. 6, 549.
- [161] Ryschkewitsch G.E., Harris J.J., Sisler H.H. « The Chemistry of Borazene. I. The Reaction of B-Trichloro-N-trimethylborazene with Grignard Reagents » *J. Am. Chem. Soc.* **1958** 80(17), 4515.

- [162] Bradley M.J., Ryschkewitsch G.E., Sisler H.H. « The Chemistry of Bora-
zene. II. The Synthesis of N-Trimethyl-B-trialkoxymborazenes and N-Trimethyl-B-
triphenoxymborazene » *J. Am. Chem. Soc.* **1959** 81(11), 2635.
- [163] Jaska C.A., Temple K., Lough A.J., Manners I. « Rhodium-catalyzed formation of
boron-nitrogen bonds : a mild route to cyclic aminoboranes and borazines. » *Chem.*
Commun. **2001** 962.
- [164] White C.T., Todorov T.N. « Carbon nanotubes as long ballistic conductors » *Nature*
1998 393, 240.
- [165] Tans S.J., Devoret M.H., Groeneveld R.J.A., Dekker C. « Electron-electron correla-
tions in carbon nanotubes » *Nature* **1998** 394, 761.
- [166] Derycke V., Martel R., Appenzeller J., Avouris P. « Controlling doping and carrier
injection in carbon nanotube transistors » *Appl. Phys. Lett.* **2002** 80, 2773.
- [167] An K.H., Yang C.M., Lee J.Y., Lim S.C., Kang C., Son J.H., Jeong M.S., Lee Y.H.
« A diameter-selective chiral separation of single-wall carbon nanotubes using nitronium
ions » *J. Elec. Mater.* **2006** 35(2), 235.
- [168] Jung K.T., Cho S.H., Lee Y.H., An K.H. « Method for selectively separating semi-
conductive carbon nanotubes » brevet US2005/0255031 A1.
- [169] Bachilo S.M., Balzano L., Herrera J.E., Pompeo F., Resasco D.E. , Weisman R.B.
« Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid
supported catalyst » *J. Am. Chem. Soc.* **2003** 125, 11186.
- [170] Maeda Y., Kanda M., Hashimoto M., Kimura S.I., Lian Y., Wakahara T., Akasaka
T., Kazaoui S., Minami N., Okazaki T., Hayamizu Y., Hata K., Lu J., Nagase S.,
Minami N., Shimizu T., Tokumoto H., Saito R. « Purification of semiconducting carbon
nanotubes » *J. Am. Chem. Soc.* **2006** 128(37), 12239.
- [171] Strano M.S., Dyke C.A., Usrey M.L., Barone P.W., Allen M.J., Shan H., Kittrell C.,
Hauge R.H., Tour J.M., Smalley R.E. « Electronic structure control of single-walled
carbon nanotube functionalization » *Science* **2003** 301, 1519.
- [172] Chen Z., Du X., Du M.H., Rancken C.D., Cheng H.P., Rinzler A.G. « Bulk separative
enrichment in metallic or semiconducting single-walled carbon nanotubes » *NanoLett.*
2003 3(9), 1245.
- [173] Toyoda S., Yamaguchi Y., Hiwatashi M., Tomonari Y., Murakami H., Nakashima N.
« Separation of semiconducting single-walled carbon nanotubes by using a long-alkyl-
chain benzenediazonium compound » *Chem. Asian J.* **2007** 2, 145.
- [174] Ménard-Moyon C., Izard N., Doris E., Mioskowski C. « Separation of semiconduc-
ting from metallic carbon nanotubes by selective functionalization with azomethine
ylides » *J. Am. Chem. Soc.* **2006** 128(20), 6552.
- [175] Sun Y.P. « Process for separating metallic from semiconducting single-walled carbon
nanotubes » brevet WO2005/069789 A2.
- [176] Maeda Y., Kimura S.I., Kanda M., Hirashima Y., Hasegawa T., Wakahara T., Lian
Y., Nakahodo T., Tsuchiya T., Akasaka T., Lu J., Zhang X., Gao Z., Yu Y., Nagase S.,
Kazaoui S., Minami N., Shimizu T., Tokumoto H., Saito R. « Large-scale separation of
metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes » *J. Am. Chem. Soc.* **2005**
127(29), 10287.
- [177] Yuan D., Liu J. « Purification of semiconducting carbon nanotubes » *Small* **2007**
3(3), 366.

- [178] Zhang S., Zhang Z. « Separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes and CNFETs produced from the same »brevet WO2006/075968 A1.
- [179] Lutz T., Donovan K.J. « Macroscopic scale separation of metallic and semiconducting nanotubes by dielectrophoresis » *Carbon* **2005** 43, 2508.
- [180] Choi J.Y., Yoon S.M., Ryu Y.G., Lee E.S., Song Y. « Method for separating semi-conducting and metallic carbon nanotubes »brevet US2006/0278579 A1.
- [181] Harutyunyan A., Tokune T. « Method for selective enrichment of carbon nanotubes »brevet US2004/0191157 A1.
- [182] Wang B., Poa C.H.P., Wei L., Li L.J., Yang Y., Chen Y. « (n,m) selectivity of single-walled carbon nanotubes by different carbon precursors on Co-Mo catalysts » *J. Am. Chem. Soc.* **2007** 129(29), 9014.
- [183] Jorio A., Santos A.P., Ribeiro H.B., Fantini C., Souza M., Vieira J.P.M., Furtado C.A., Jiang J., Saito R., Balzano L., Resasco D.E., Pimenta M.A. « Quantifying carbon-nanotube species with resonance Raman scattering » *Phys. Rev. B* **2005** 72, 075207.
- [184] Zheng M., Semke E.D. « Enrichment of single-chirality carbon nanotubes » *J. Am. Chem. Soc.* **2007** 129(19), 6085.
- [185] Peng X., Komatsu N., Bhattacharya S., Shimawaki T., Aonuma S., Kimura T., Osuka A. « Optically-active single-walled nanotubes » *Nature Nanotechnol.* **2007** 2, 361.
- [186] Suárez B., Simonet B.M., Cárdenas S., Valcárcel M. « Separation of carbon nanotubes in aqueous medium by capillary electrophoresis » *J. Chromatog. A* **2006** 1128, 282.
- [187] Arnold M.S., Stupp S.I., Hersam M.C. « Enrichment of single-walled carbon nanotubes by diameter in density gradients. » *Nano Lett.* **2005** 5(4), 713.
- [188] Yang Y., Zou H., Wu B., Li Q., Zhang J., Liu Z., Guo X., Du Z. « Enrichment of large-diameter single-walled carbon nanotubes by oxidative acid treatment » *J. Phys. Chem. B* **2002** 106, 7160.
- [189] Laporterie A., Marquié J., Dubac J. « Microwave-assisted reactions on graphite » in « Microwaves in organic synthesis » éd. André Loupy **2002**.
- [190] Garrigues P., Garrigues B. « Réactions de rétro-Diels-Alder sous irradiation micro-ondes » *C.R. Ac. Sci.* **1998** II c, 545.
- [191] Laporte C., Oussaid A., Garrigues B. « La réaction de Diels-Alder sous irradiation micro-ondes avec le graphite comme support » *C.R. Ac. Sci.* **2000** II c, 321.
- [192] Chemat F., Poux M. « Microwave-assisted pyrolysis of urea supported on graphite under solvent-free conditions » *Tet. Lett.* **2001** 42, 3693.
- [193] Frère S., Thiéry V., Besson T. « Microwave acceleration of the Pechmann reaction on graphite / montmorillonite K10 : application to the preparation of 4-substituted 7-aminocoumarins » *Tet. Lett.* **2001** 42, 2791.
- [194] Milne W.I., Teo K.B.K, Amaratunga G.A.J., Legagneux P., Gangloff L., Schnell J.P., Semet V., Thien Binh V., Groeningd O. « Carbon nanotubes as field emission sources » *J. Mater. Chem.* **2004** 14, 933.
- [195] Minoux E. « Etude et développement de sources électroniques à émission de champ à base de nanotubes de carbone. Application aux tubes hyperfréquences. » **2006** Thèse de doctorat.
- [196] Richard C., Balavoine F., Schultz P., Ebbesen T.W., Mioskowski C. « Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes » *Science* **2003** 300, 775.

- [197] Okamura H., Ide N., Minoda M., Komatsu K., Fukuda T. « Solubility and micellization behavior of C₆₀ fullerene with two well-defined polymer arms » *Macromolecules* **1998** 31, 1859.
- [198] Felder D., Guillon D., Lévy R., Mathis A., Nicoud J.F., Nierengarten J.F., Rehspringer J.L., Schell J. « A water soluble methanofullerene derivative : synthesis, micellar aggregation in aqueous solutions, and incorporation in sol-gel glasses for optical limiting applications » *J. Mater. Chem.* **2000** 10, 887.
- [199] Burghardt S., Hirsch A., Schade B., Ludwig K., Böttcher C. « Switchable supramolecular organization of structurally defined micelles based on an amphiphilic fullerene » *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005** 44, 2976.
- [200] Izard N. « Nanotubes de carbone : systèmes pour la limitation optique. » **2004** Thèse de doctorat.
- [201] Lin F., Zhao J., Luo T., Jiang M., Wu Z., Xie Y., Qian Q., Zeng H. « Optical limitation and bistability in fullerene » *J. Appl. Phys.* **1993** 74(3), 2140.
- [202] Pearson W.H., Dietz A., Stoy P. « Azomethine ylides from tin-substituted cyclic carbinol amides : a new route to highly substituted pyrrolizidines » *Org. Lett.* **2004** 1005.
- [203] Takaguchi Y., Tamura M., Sako Y., Yanagimoto Y., Tsuboi S., Uchida T., Shimamura K., Kimura S.I., Wakahara T., Maeda Y., Akasaka T. « Fulleredendron-assisted dispersion of single-walled carbon nanotubes *via* non covalent functionalization » *Chem. Lett.* **2005** 34(12), 1608.
- [204] Guldi D.M., Menna E., Maggini M., Marcaccio M., Paolucci D., Paolucci F., Campidelli S., Prato M., Rahman G.M.A., Schergna S. « Supramolecular hybrids of [60]fullerene and single-wall carbon nanotubes » *Chem. Eur. J.* **2006** 12, 3975.
- [205] Shimizu Y., Moriyoshi Y., Komatsu S., Ikegami T., Ishigaki T., Sato T., Bando Y. « Concurrent preparation of carbon, boron nitride and composite nanotubes of carbon with boron nitride by a plasma evaporation method » *Thin Sol. Films* **1998** 316, 178.
- [206] Maguer A., Arenal R., Jaffrennou P., Cochon J.L., Bresson L., Doris E., Mioskowski C., Loiseau A. « Purification of single-walled boron nitride nanotubes and boron nitride cages » *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007** 7, 3528.
- [207] Bechelany M. « Nouveau procédé de croissance de nanofils base de SiC et de nanotubes de BN. Etude des propriétés physiques d'un nanofil individuel base de SiC. » **2006** Thèse de doctorat.
- [208] Ishigami M., Sau J.D., Aloni S., Cohen M.L., Zettl A. « Observation of the giant Stark effect in boron-nitride nanotubes » *Phys. Rev. Lett.* **2005** 94, 056804.
- [209] Arenal R., Stéphan O., Kociak M., Taverna D., Loiseau A., Colliex C. « Electron energy loss spectroscopy measurement of the optical gaps on individual boron nitride single-walled and multiwalled nanotubes » *Phys. Rev. Lett.* **2005** 95, 127601.
- [210] « Understanding Carbon Nanotubes : from Basics to Applications » (eds. A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, J.-P. Salvetat), *Lecture Notes in Physics Series* **2006** Vol. 677, pp131-198, Springer, Berlin.
- [211] Wirtz L., Rubio A., Arenal de la Concha R., Loiseau A. « Ab initio calculations of the lattice dynamics of boron nitride nanotubes » *Phys. Rev. B* **2003** 68, 045425.

- [212] Arenal R., Stéphan O., Cochon J.L., Bresson L., Maguer A., Loiseau A. « Root-growth mechanism for single-walled boron nitride nanotubes in LASER vaporization technique » à paraître
- [213] Cau M., Dorval N., Attal-Trétout B., Cochon J.L., Cao B., Bresson L., Jaffrennou P., Silly M., Loiseau A. « LASER-based diagnostics applied to the study of BN nanotubes synthesis » *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007** accepté.
- [214] Jaffrennou P., Barjon J., Lauret J.S., Maguer A., Golberg D., Attal-Trétout B., Ducastelle F., Loiseau A. « Optical properties of multiwall boron nitride nanotubes » *Phys. Stat. Sol. C.* **2007** accepté.
- [215] Zhi C., Bando Y., Tan C., Golberg D. « Effective precursor for high yield synthesis of pure BN nanotubes » *Sol. Stat. Comm.* **2005** 135, 67.
- [216] Furukawa T., Hakey M.C., Holmes S.J., Horak D.V., Koburger III C.W., Mitchell P.H., Nesbit L.A. « Selective synthesis of semiconducting carbon nanotubes » brevet US2005/0130341 A1.
- [217] Chen Z.X., Wang G.W. « One-pot sequential synthesis of acetoxylated [60]fullerene derivatives » *J. Org. Chem.* **2005** 70, 2380.
- [218] Yamazaki T., Murata Y., Komatsu K., Furukawa K., Morita M., Maruyama N., Yamao T., Fujita S. « Synthesis and electrolytic polymerization of the ethylenedioxy-substituted terthiophene-fullerene dyad » *Org. Lett.* **2004** 6(26), 4865.
- [219] Maggini M., Scorrano G., Prato M. « Addition of azomethine ylides to C₆₀ : synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines » *J. Am. Chem. Soc.* **1993** 115, 9798.
- [220] Bingel C. « Cyclopropanierung von fullerenen » *Chem. Ber.* **1993** 126, 1957.
- [221] Bechelany M., Bernard S., Brioude A., Cornu D., Stadelmann P., Charcosset C., Fiaty K., Miele P. « Synthesis of boron nitride nanotubes by a template-assisted polymer thermolysis process » *J. Phys. Chem. C* **2007** accepté.
- [222] Richard C., Balavoine F., Schultz P., Ebbesen T.W., Mioskowski C. « Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes » *Science* **2003** 300, 775.
- [223] Tutt L.W., Kost A. « Optical limiting performance of C₆₀ and C₇₀ solutions » *Nature* **1992** 356, 225.
- [224] Khoo K.H., Mazzoni M.S.C., Louie S.G. « Tuning the electronic properties of boron nitride nanotubes with transverse electric fields : A giant dc Stark effect » *Phys. Rev. B* **2004** 69, 201401.